

# **Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Dipl.-Chem. Sandra Horstmann  
aus Oldenburg



# **Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

Von Sandra Horstmann  
aus (Geburtsort) Oldenburg

1. Referent oder Referentin: Prof. Dr. Henning Menzel

2. Referent oder Referentin: Prof. Dr. Peter Behrens

eingereicht am: 23.01.2006

mündliche Prüfung (Disputation) am: 05.04.2006

Druckjahr 2006

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/ die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen

- H. Menzel, S. Horstmann, P. Behrens, P. Bärnreuther, I. Krueger, M. Jahns: *Chemical properties of polyamines with relevance to the biomineralization of silica*. Chem. Comm. 2994 (2003)
- P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens, S. Horstmann, H. Menzel: *Kinetic investigations on polyamine-silica system with relevance to biomineralization*. Organosilicon VI, N. Auner, J. Weis (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim (2004)

### Tagungsbeiträge

- S. Horstmann: *Synthese von Polymeren als Modellsysteme für die organische Matrix in der Biomineralisation*. (Vortrag) Workshop „Biomineralisation von Kieselsäuren“, Chemnitz (2002)
- S. Horstmann, P. Bärnreuther: *Biomimetische Modelle für die Biomineralisation von Siliciumdioxid in Kieselalgen*. (Vortrag) ZFM-Festkörperrnachmittag, Hannover (2004)
- P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens, S. Horstmann, H. Menzel: *Kinetic investigations on the system polyamine-silica with respect to biomineralisation*. (Poster) 2nd European Organosilicon Days, München (2003)
- S. Horstmann, H. Menzel, P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens: *Biomimetic Model Systems for the Biomineralization of Silica: Synthesis of Linear Polyamines*. (Poster) Workshop „Investigation of Biomineralization Employing Model System“, Braunschweig (2003)
- P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens, S. Horstmann, H. Menzel: *Kinetic investigations on the system polyamine-silica with respect to biomineralisation*. (Poster) Workshop „Investigation of Biomineralization Employing Model System“, Braunschweig (2003)
- S. Horstmann, H. Menzel, P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens: *Biomimetic Model Systems for the Biomineralization of Silica: Synthesis of Linear Polyamines*. (Poster) Bayreuth Polymer Symposium, Bayreuth (2003)
- S. Horstmann, H. Menzel, P. Bärnreuther, M. Jahns, I. Krueger, P. Behrens: *Biomimetic Model Systems for the Biomineralization of Silica: Synthesis of Model Polymers*. (Poster) Workshop „Nucleation in Biomineral and Nanopartikel Formation, Mainz (2004)
- M. Jahns, P. Bärnreuther, P. Behren, S. Horstmann, H. Menzel: *Kinetic Studies on the Condensation of Silicic Acid under Influence of Amines in Buffered and Non-buffered Systems*. (Poster) Workshop „Nucleation in Biomineral and Nanopartikel Formation, Mainz (2004)



## **Danksagung/ Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover und am Institut für Technische Chemie (Abt. TC Makromolekularer Stoffe) der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel angefertigt. Ihm danke ich für die Überlassung des interessanten wie zukunftssträchtigen Themas und seiner ständigen Diskussionsbereitschaft. Durch seine vielen Anregungen hat er sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Peter Behren (Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover) danke ich für die Übernahme des Koreferates. Darüber hinaus wird mir die förderliche Zusammenarbeit im Rahmen unserer Kooperation in guter Erinnerung bleiben.

Während meiner Arbeit erfuhr ich von vielen Seiten auf verschiedenste Weise Unterstützung. Den folgenden Personen möchte ich in diesem Zusammenhang meinen Dank aussprechen:

- Dipl. Chem. Petra Bärnreuther, Dipl. Chem. Ilka Krueger und Dipl. Chem. Michael Jahns (Institut f. Anorg. Chem., Hannover) für die fruchtbare und gute Zusammenarbeit.
- Dr. U. Papke für die zahlreichen Aufnahmen der ESI-MS-Spektren und den anregenden Diskussionen.
- Dr. K. Gehrich für die Unterstützung bei Polarisationsmikroskop-Aufnahmen.
- Meinen Praktikanten Dipl.-Chem. Patrick Ott, Julia Minkina, Ole Schirmer und Thies Schulze für die Durchführung einiger synthetischer Arbeiten.
- R. Hansen und R. Bahlo (Institut für Ostseeforschung, Warnemünde) für die Genehmigung zur Verwendung einiger ausgewählter Fotos von Kieselalgen.
- Unseren technischen Mitarbeiterinnen Kerstin Janze, Anita Scherbath und Birgit Niehoegen für die Unterstützung bei den GPC-, DSC- und TGA-Messungen.
- Dem Sekretariat in Person von Christa Vogel und Gabi Schirmer für administrative Assistenz.

- Dipl. Chem. Olaf Helmecke, Dr. Vanessa Kunde und vor allem Dr. Marc C. Leimenstoll für die Durchsicht einiger Teile dieser Arbeit.
- Dipl. Chem. Uwe Mundil für die hilfreichen Tipps bei einigen Computerproblemen.
- Allen Mitarbeitern aus Hannover sowie Braunschweig und besonders dem AK Menzel für das angenehme Arbeitsklima sowie den vielen schönen Stunden.
- Der DFG für die Finanzierung des Projektes im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1117 „Prinzipien der Biomineralisation“.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Freunden bedanken, die mich durch schwere Zeiten begleitet haben. Vor allem möchte ich hier Dipl. Chem. Uwe Mundil, Dipl. Rel.-Päd. Marion Mahnke, Dr. Vanessa Kunde und Dipl. Biochem. Anne Pötter nennen, die mir nicht nur mit ihren tröstenden Worten nach dem Tod meiner Schwester Petra beistanden.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinem Freund Dr. Marc C. Leimenstoll. Petra hat mich mit ihren Worten ermutigt, meinen Weg aufzunehmen. Mein Bruder Günter und meine Schwester Renate haben mir das Leben durch ihre aufmunternden Worte oft erleichtert. Die Anfeuerungen und der Humor von Marc haben mir immer wieder Kraft gegeben. Meine Eltern, Günter und Ingeborg Horstmann, möchte ich für ihre moralische und finanzielle Unterstützung danken. Für mich seid Ihr die besten Eltern der Welt!



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>17</b>
<b>2. AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>22</b>
<b>3. GRUNDLAGEN</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Biomineralisation und Biominerale</b>	<b>24</b>
3.1.1 Einleitung	24
3.1.2 Kieselalgen	26
3.1.3 Die Proteingruppe der Silicateine	33
<b>3.2 Mechanistische Vorstellungen zur Mineralisation von Silicaten</b>	<b>35</b>
3.2.1 Der Sol-Gel-Prozess	35
3.2.2 Mesoporöse Materialien und der LCT-Mechanismus	38
3.2.3 Einfluss der Silaffine und natürlichen linearen Polyamine auf die Kieselsäurekondensation	41
3.2.4 Synthetische Polypeptide und Polyamine	45
3.2.5 Formgebung durch Template	48
3.2.6 Formgebung in einem beschränkten Reaktionsraum	49
3.2.7 Der Mechanismus nach Gordon und Drum	50
3.2.8 Der Mechanismus nach Vrieling	52
3.2.9 Das Phasenseparations-Modell nach Sumper	54
<b>3.3 Copolymerisation und Terpolymerisation</b>	<b>56</b>
3.3.1 Die Copolymerisationsparameter	56
3.3.2 Die Terpolymerisation	57
<b>3.4 Die ringöffnende Polymerisation von 1,3-Oxazaverbindungen</b>	<b>58</b>
<b>4. POLYMERE ALS MODELLSYSTEME</b>	<b>63</b>
<b>4.1 Modellierung des Polymerrückgrats</b>	<b>63</b>
4.1.1 Monomerauswahl	63
4.1.2 Copolymerisationen	67
4.1.3 Die Darstellung von Terpolymeren	76
<b>4.2 Synthese von linearen Polyaminen</b>	<b>83</b>
4.2.1 Einleitung	83

4.2.2	Monomere für die CROP	83
4.2.3	Darstellung der Präpolymere über eine CROP	86
4.2.4	Darstellung von PEI 29 und PPI 30	91
4.2.5	Darstellung von PMEI 31 und PMPI 32	101
4.2.6	Darstellung der linearen Polyamine über eine sequentielle Syntheseführung	105
4.2.7	Zusammenfassung	109
<b>4.3</b>	<b>Synthese von amphiphilen Polyaminen</b>	<b>110</b>
4.3.1	Octadecyl-Poly[( <i>N</i> -acetyl)- <i>N</i> -ethylenimin] (Octadecyl-PAEI) 44	110
4.3.2	Octadecyl-Polyamine	114
<b>4.4</b>	<b>Synthese eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenketten</b>	<b>119</b>
4.4.1	Einleitung	119
4.4.2	<i>Grafting-from</i> -Polymerisation	121
4.4.3	Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit Initiatorseitengruppen für die CROP	127
4.4.4	Synthese eines Polyamin-Makromonomers mit einer polymerisierbaren Vinylgruppe	129
4.4.5	Polymerisationen mit dem PAEI-Makromonomer 54	133
<b>4.5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>
<b>5.</b>	<b>SÄURE-BASE-VERHALTEN VON POLYAMINEN</b>	<b>141</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>141</b>
<b>5.2</b>	<b>Das Modell nach Suh et al.</b>	<b>147</b>
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>160</b>
<b>7.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>163</b>
<b>7.1</b>	<b>Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel</b>	<b>163</b>
<b>7.2</b>	<b>Geräte</b>	<b>165</b>
7.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	165
7.2.2	DSC (Differential Scanning Calorimetry)	165
7.2.3	IR-Spektroskopie	165
7.2.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	165
7.2.5	Massenspektroskopische Untersuchungen	167
7.2.6	Polarisationsmikroskopische Untersuchungen	167
<b>7.3</b>	<b>Synthesen zur Nachahmung des Polymerrückgrats</b>	<b>167</b>

7.3.1	Monomersynthese von <i>N</i> -(2-Trimethylsiloxethyl)acrylamid (TSEA) 11	167
7.3.2	Darstellung von Homopolymeren	169
7.3.3	Copolymerisationen	171
7.3.4	Terpolymerisation	175
<b>7.4</b>	<b>Synthese von linearen Polyaminen</b>	<b>177</b>
7.4.1	Darstellung von linearen Polyaminen über eine sequentielle Syntheseführung	177
7.4.2	Darstellung von linearen Polyaminen über eine kationisch-ringöffnende Polymerisation	184
7.4.3	Darstellung von amphipilen linearen Polyaminen	189
<b>7.5</b>	<b>Synthesen zur Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenketten</b>	<b>192</b>
7.5.1	Darstellung des Graftmakroinitiators Poly[styrol- <i>co</i> -4-(chlor)methyl-styrol] (PS- <i>co</i> -PCMS) 47	192
7.5.2	Grafting-from-Polymerisation von MeOzo an einem PS- <i>co</i> -PCMS-Graftmakroinitiator 47	193
7.5.3	Darstellung eines multifunktionellen Polymerrückgrats mit Initiatorseitengruppe 50 für die kationisch-ringöffnende Polymerisation	194
7.5.4	Darstellung eines PAEI-Makromonomers 51 durch Einführung der Doppelbindung über den Initiators	195
7.5.5	Darstellung eines PAEI-Makromonomers 54 durch eine gezielte Abbruchreaktion	195
7.5.6	Frei radikalische Polymerisation des PAEI-Makromonomers 54	197
7.5.7	Copolymerisation des PAEI-Makromonomers 54 mit DMAEMA 7 und DMAA 6	198
<b>7.6</b>	<b>Potentiometrische Titration von Polyaminen</b>	<b>199</b>
7.6.1	Zu untersuchende Polyamine und ihre Konzentration	199
7.6.2	Lösungen für die potentiometrische Titration	199
7.6.3	Durchführung der potentiometrischen Titration	199
<b>8.</b>	<b>ANHANG</b>	<b>209</b>
<b>8.1</b>	<b>Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach KELEN-TÜDÖS</b>	<b>209</b>
<b>8.2</b>	<b>Copolymerisationsdiagramme</b>	<b>210</b>
8.2.1	Das Comonomerenpaar TSEA 11/ VP 5	210
8.2.2	Das Comonomerenpaar TSEA 11/ DMAEMA 7	211
8.2.3	Das Comonomerenpaar DMAEMA 7/ DMAA 6	212
8.2.4	Das Comonomerenpaar TSEA 11/ DMAA 6	213

8.3	Gleichungssystem zur Bestimmung der Zusammensetzung der Terpolymere PHEAA- <i>co</i> -PDMAEMA- <i>co</i> -PDMAA 25	214
8.4	Tabelle zu den $pK^{app}$ -Werten der Polyamine	215
9.	LITERATURVERZEICHNIS	216
10.	MOLEKÜLVERZEICHNIS	222

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$ bzw. $\beta$	empirisch ermittelbare Konstante im Modell nach SUH
4-CMS	4-(Chlor)methylstyrol bzw. 4-Vinylbenzylchlorid
AiBN	Azo-bis-Isobutyronitril
$c$	Konzentration
$[Cl^-]$	Chloridionenkonzentration
cmc	kritische Micellenkonzentration
CROP	kationisch-ringöffnende Polymerisation
DAP	1,3-Diaminopropan
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMAEMA	2-[( <i>N,N</i> -Dimethyl)amino]ethylmethacrylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESI	Elektrospray-Ionisation
F.-R.	FINEMAN-ROSS
$f_B$	prozentualer Anteil an unprotonierten Amingruppen
$f_{BH^+}$	prozentualer Anteil an protonierten Amingruppen
GPC	Gelpermeationschromatographie
$[H^+]$	Protonenkonzentration
HAD	4,8,13,17-Tetrazaeicosan-1,20-diamin bzw. Hexaaza-docosan
$[HCl]_0$	Konzentration der Salzsäure, mit der titriert wird
HEAA	(2-Hydroxy)ethylacrylamid
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
IR	Infrarot
$K^{app}$	scheinbare Säurekonstante nach dem Modell von SUH
$K_S$	Säurekonstante
K.-T.	KELEN-TÜDOS
$K_w$	Säurekonstante des Wassers
LCT-Mechanismus	Liquid Crystal Templating Mechanism; Flüssigkristall-templat-Mechanismus
MeOzo	2-Methyl-2-oxazolin

MHAD	<i>N,N,N',N',4,8,13,17</i> -Octamethyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichtes eines Polymers
MS	Massenspektroskopie
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes eines Polymers
natSil	native Silaffine
n.b.	nicht bestimmbar
NMR	magnetische Kernresonanz
$[OH^-]$	Hydroxidionenkonzentration
Oxa	5,6-Dihydro-4 <i>H</i> -1,3-oxazin
$[P]_0$	Konzentration der Polyamin-Stammlösung
$[P]_t$	Konzentration der Basengruppen während der Titration
PAEI	Poly[( <i>N</i> -acetyl)ethylenimin]
PAH	Polyallylaminhydrochlorid
PCMS	Poly[4-(chlor)methylstyrol]
PD	Polydispersität
PDMAA	Poly[ <i>N,N</i> -dimethylacrylamid]
PDMAEMA	Poly[2-(( <i>N,N</i> -dimethyl)amino)ethylmethacrylat]
PEI	Polyethylenimin
PFPI	Poly[( <i>N</i> -formyl)propylenimin]
PHEAA	Poly[ <i>N</i> -(2-hydroxy)ethylacrylamid]
$pK^{app}$	scheinbare dekadisch logarithmische Säurekonstante nach dem Modell von SUH et al.
$pK_s$	negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PMEI	Poly[( <i>N</i> -methyl)ethylenimin]
PMPI	Poly[( <i>N</i> -methyl)propylamin]
$P_n$	Polymerisationsgrad
PPI	Polypropylenimin
PS	Polystyrol
PTSEA	Poly[ <i>N</i> -(2-trimethylsiloxyethyl)acrylamid]
PVBA	Poly[ <i>N,N</i> -dimethyl-(vinyl)benzylamin]
PVP	Poly[1-vinylpyrrolidon]
$Q$	Deprotonierungsquotient
$r$	Copolymerisationsparameter

SDA	strukturdirigierende Agenzien
SDV	silica deposition vesicle
t	Zeit
T	Temperatur
T <sub>G</sub>	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TSEA	<i>N</i> -(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid
v	Volumen zugesetzter Salzsäure bei der Titration
v <sub>0</sub>	vorgelegtes Volumen der Polyamin-Stammlösung
V	Volumen
VBA	<i>N,N</i> -Dimethyl-(vinyl)benzylamin
VP	1-Vinylpyrrolidon



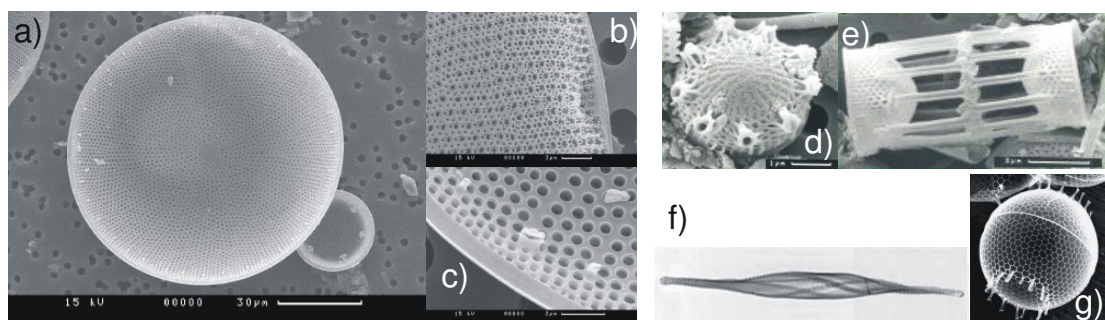


## 1. Einleitung

Biomaterialien trifft man in bemerkenswerter Vielfalt im gesamten Tier- und Pflanzenreich an. Knochen und Zähne sind hierbei die wohl bekanntesten Vertreter. Neben diesen finden sich Biomaterialien aber auch z.B. in Exoskeletten (äußere Schale) von marinen Organismen sowie in Schneckengehäusen und Eiern. Die große Anwendungsvielfalt dieser Mineralien drückt sich nicht nur in ihren unterschiedlichen Funktionalitäten, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung aus. So sind über 60 verschiedene Verbindungen bekannt, die von lebenden Organismen zum Aufbau der Biomaterialien verwendet werden [1]. Am häufigsten kommen Calciumcarbonat, Calciumphosphat und Silicate vor.

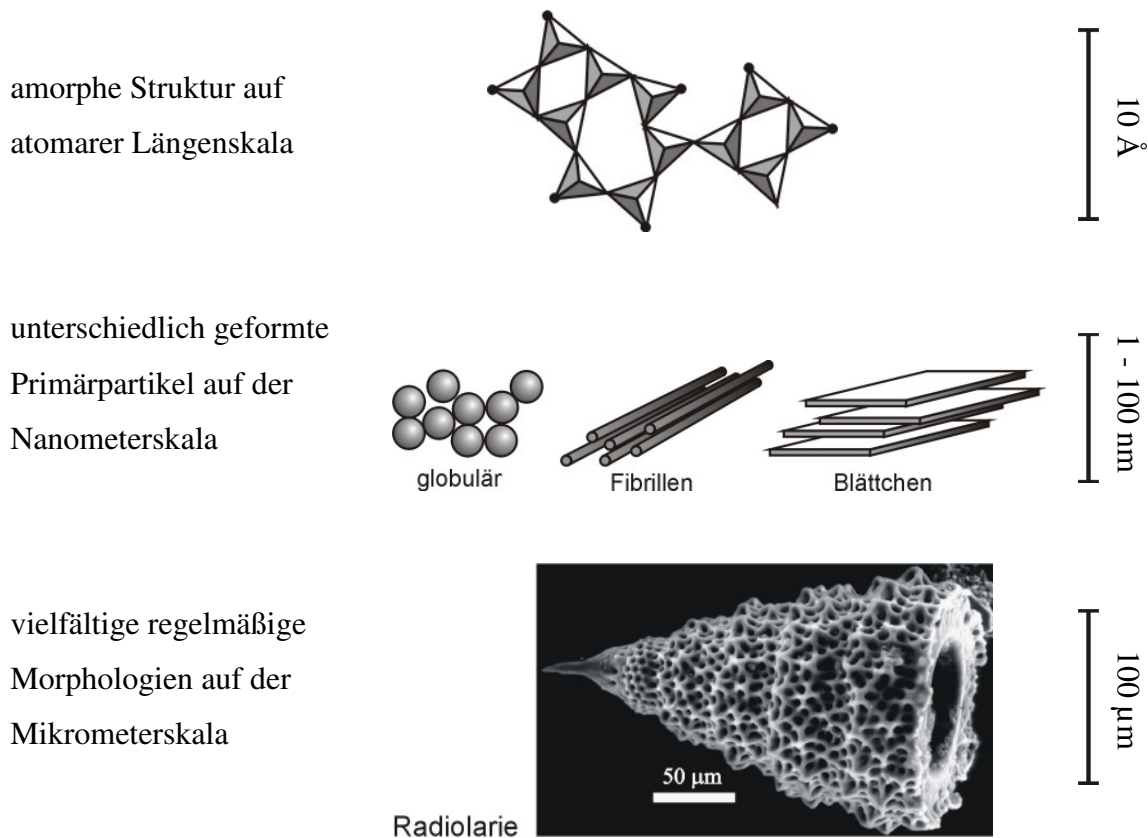
Beispielsweise werden Knochen und Zähne durch Calciumphosphat aufgebaut und Calciumcarbonat findet man z.B. in Muschel- oder Schneckengehäusen. Gräser und Schachtelhalme haben zur mechanischen Stabilisierung Silicate eingelagert [2]. Jedoch treten sie am häufigsten in den Schalen vieler Planktonorganismen wie Kieselalgen (Diatomeen) oder Strahlentierchen (Radiolarien) auf. Für deren Aufbau werden allein 6,7 Gt/a Silicium unter physiologischen Bedingungen umgesetzt [3].

Besonders bemerkenswert an Kieselalgen und Strahlentierchen sind ihre Exoskelette, die eine nanostrukturierte Oberfläche aufweisen. Die Mannigfaltigkeit dieser artspezifischen Schalen legt auch die Grundlage für die Einteilung der Diatomeen in Klassen. Es gibt etwa 100 000 Arten von Diatomeen von denen eine kleine Auswahl in Abb. 1-1 dargestellt ist [4, 5].



**Abb. 1-1:** Verschiedene Diatomeen. a) bis c) *Coscinodiscus granii* [6]; d) & e) *Skeletonema costatum* [6]; f) *Cylindrotheca fusiformis* [7]; g) *Stephanopyxis turris* [8].

An diesen Aufnahmen wird die Vielfältigkeit in Morphologie mit regelmäßigen und komplexen Formen der Exoskelette deutlich. Bemerkenswerterweise werden diese hoch strukturierten Oberflächen jedoch nicht durch kristallines sondern durch amorphes Silicat aufgebaut. Dies wurde durch Röntgenbeugung (Kleinwinkel und Weitwinkel) [9], IR, NMR und Elektronenmikroskopie im Ångström-Bereich nachgewiesen [10]. Im Nanometerbereich findet man bereits Primärpartikel und es konnten Strukturen wie Fibrillen, Blättchen oder Sphärolite in TEM-Aufnahmen beobachtet werden [2]. Aus diesen Partikeln sind im Mikrometerbereich die komplexen und regelmäßigen Schalen der Diatomeen und Radiolaren aufgebaut. In Abb. 1-2 ist dieser Zusammenhang schematisch gezeigt.

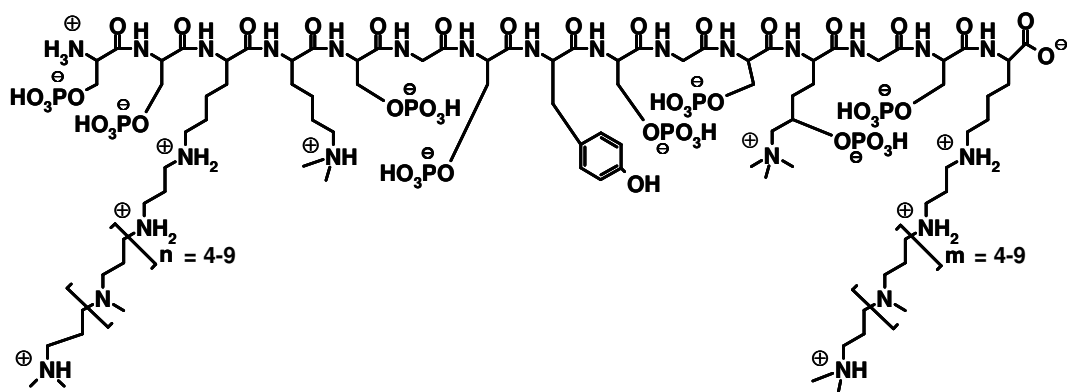


**Abb. 1-2:** Strukturen der Diatomeen- und Radiolarenschalen auf verschiedenen Längenskalen [2].

Der Umstand, dass man im Mikrometerbereich hochgeordnete und komplexe Strukturen aber im Ångström-Bereich amorphes Siliciumdioxid bei den Mineralien

beobachtet, ist ungewöhnlich und erschwert damit das Verständnis für die Prinzipien der Biomineralisationsprozesse der Silicate in Diatomeen und Radiolaren. Einen wesentlichen Einfluss auf die Mineralisation scheinen jedoch organische Moleküle zu haben. Diese Verbindungen, bei denen es sich um Polysaccharide, Polypeptide und Polyaminen handelt, könnten als Katalysatoren oder Template fungieren [7-9, 11-15].

Solche Polysaccharide und Polypeptide können nur unter großem Aufwand aus den Schalen der Planktonorganismen isoliert und charakterisiert werden. Deshalb sind bis jetzt nur wenige dieser Verbindungen ausreichend untersucht. Zu den wenigen ausführlich charakterisierten Substanzen zählen Silaffine<sup>1</sup>, die erstmals aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* isoliert werden konnten [7]. Da es sich bei diesen Polypeptiden um Moleküle mit relativ niedrigem Molekulargewicht ( $M \leq 17.000 \text{ g/mol}$ ) handelt [5, 12], ist es denkbar, dass sie keine Überstrukturen ausbilden und daher nicht über Tertiär- oder Quartärstruktur in den Biomineralisationsprozess eingreifen [16]. Wahrscheinlicher ist es, dass sie über bestimmte Funktionalitäten Einfluss auf die Kieselsäurekondensation nehmen. Diese Annahme wird besonders dadurch gestützt, dass man in Silaffinen für natürliche vorkommende Polypeptide einzigartige Funktionalitäten findet. So gibt es im Silaffin sowohl am  $\epsilon$ -Stickstoffatom dimethylierte als auch mit Polyaminseitenketten modifizierte Lysin-gruppen [17]. Außerdem wurden sehr viele phosphorylierte Serinbausteine nachgewiesen. Da die Polyaminseitenketten als Basen und die Phosphatgruppen als Säure fungieren können, handelt es sich bei den Silaffinen um Ampholyte. Die einzigartige Funktionsvielfalt ist am Beispiel des Silaffins 1A<sub>1</sub> in der Abb. 1-3 gezeigt.



**Abb. 1-3:** Strukturvorschlag für Silaffin 1A<sub>1</sub> nach SUMPER et al. [17].

<sup>1</sup> Ihr Name rührt daher, dass sie eine hohe Affinität zu Silicaten zeigen [9].

Neben den Silaffinen mit ihren Polyaminseitenketten wurden auch freie Polyamine mit unterschiedlicher Kettenlänge ( $P = 8-20$ ) aus verschiedenen Diatomeen isoliert [18]. Die Kettenlänge und Zusammensetzung der Polyamine variieren dabei von Spezies zu Spezies. Außerdem greifen sie auch ohne Silaffine bereits in die Kieselsäurekondensation ein. Dabei wird ihnen nicht nur ein katalytischer sondern auch ein strukturdirektierender Effekt zugeschrieben [19].

Der Mechanismus, der hinter diesem strukturdirektierenden Effekt steht, wird von SUMPER als Phasenseparation (vgl. Kap. 3.2.9) bezeichnet [19]. Dabei wird postuliert, dass die amphiphilen Polyamine eine Emulsion aus zunächst Mikro- und anschließend aus Nanotröpfchen bilden. An deren Grenzflächen scheidet sich dann die Kieselsäure ab und durch wiederholte Phasenseparation werden die entsprechenden Strukturen aufgebaut. Dieses Modell erklärt sehr anschaulich die beobachteten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bei der Bildung des Exoskelettes der Kieselalge *Coscinodiscus walesii*.

VRIELING et al. stellten ebenfalls ein Modell für die Biomineralisation von Silicaten vor (vgl. Kap. 3.2.8). Hier wird davon ausgegangen, dass es zwischen den Polyaminen/Polypeptiden und den Silica-Primärpartikeln zu einer Aggregation kommt. Über unterschiedliche Stadien der Zusammenlagerung unter Einwirkung weiterer Proteine kommt es schließlich zu den hochgeordneten Strukturen der Exoskelette der Kieselalgen [20].

Ein Modell, das die Musterbildung in Diatomeen allein auf physiko-chemische Prozesse zurückführt, wurde im Jahre 1994 von Gordon und Drum entwickelt (vgl. Kap. 3.2.7). Ihre Vorstellung beruht dabei auf der Idee, dass die Strukturen durch einen diffusionslimitierten Fällungsprozess entstehen [21].

Alle Ansätze zur Schilderung der Biomineralisation gehen auf mechanistische Beschreibungen aus der anorganischen Silicatchemie zurück. Hier wurden solche Überlegungen entwickelt, um die Bildung von mesoporösen Materialien zu erklären, um mit dieser Kenntnis Einfluss auf die Porengröße und -form nehmen zu können (vgl. Kap. 3.2.2) [22, 23]. Jedoch gibt es auch hier unterschiedlichste Vorstellungen und die genaue Wirkungsweise der organischen bzw. anorganischen Komponenten ist auch hier noch nicht abschließend geklärt. Außerdem werden bei der Herstellung mesoporöser Materialien ganz andere Bedingungen (pH-Wert, Druck, Temperatur) eingesetzt, so dass die mechanistischen Beschreibungen nicht zwingend auf die Biomineralisation übertragen werden können. Um die Prinzipien der

Biomineralisation zu verstehen, ist es daher notwendig, so nahe wie möglich an den in der Natur vorkommenden Voraussetzungen (streng biomimetischer Ansatz) zu bleiben und einzelne mögliche Einflüsse systematisch zu variieren.

Da die Biomineralisation unter physiologischen Bedingungen abläuft, sollten Parameter wie Temperatur und Druck den natürlichen Bedingungen entsprechen und konstant gehalten werden. Mögliche variable Parameter hingegen sind die organischen Verbindungen mit ihren verschiedenen Funktionalitäten. Um ihre Wirkungsweise in der Biomineralisation verstehen zu können, ist es nötig eine systematische Analyse des Einflusses solcher Stoffe durchzuführen. Dies kann über die Herstellung von Modellsubstanzen erfolgen, die eine oder mehrere der in Frage kommenden Funktionalitäten tragen. Die Synthese und Charakterisierung solcher Verbindungen ist Gegenstand dieser Forschungsarbeit.

## 2. Aufgabenstellung

Der Biomineralisationsprozess von Siliciumdioxid ist bis heute noch nicht abschließend geklärt. Einen entscheidenden Einfluss scheinen die unterschiedlichen funktionellen Gruppen am Polypeptidrückgrat der Silaffine und lineare Polyamine, die aus Kieselalgen isoliert werden konnten, zu haben. Eine Möglichkeit, um die Prinzipien der Biomineralisation besser zu verstehen, bestünde in der Untersuchung der Kieselsäurekondensation in Gegenwart dieser Verbindungen. Jedoch ist die Isolierung der Silaffine als auch der Polyamine aus Kieselalgen sehr aufwändig und es werden durch diese Methode nur geringe Mengen erhalten. Außerdem haben die biologischen Extrakte eine komplexe Zusammensetzung. Daher ist eine systematische Untersuchung des Biomineralisationsprozesses von Siliciumdioxid mit diesen Verbindungen sehr schwierig. Darüber hinaus ist es mit Extrakten nicht möglich die essentiellen Eigenschaften und relevanten Funktionalitäten der Biomoleküle zu finden und von den Strukturelementen, die mehr oder minder zufällig enthalten sind, zu unterscheiden.

Um eine systematische Untersuchung der Biomineralisation von Kieselsäure zu ermöglichen, sollen daher im Rahmen dieser Arbeit Modellverbindungen synthetisiert werden. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass diese Substanzen sich weitestgehend an den isolierten Biomolekülen orientieren. Dabei sollen die Modellverbindungen aber so einfach bleiben, dass eine systematische Variation unterschiedlicher Funktionalitäten möglich ist. Darüber hinaus sollen bestimmte Eigenschaften, wie beispielsweise die Amphiphilie der Polyamine, durch Einführung entsprechender Gruppen in die Modellsubstanzen verstärkt werden, um ihren Einfluss auf die Biomineralisation von Siliciumdioxid besser zu verstehen.

Die Darstellung der Modellverbindungen soll hauptsächlich über unterschiedliche Polymerisationstechniken erfolgen. Die Nachahmung des Polypeptidrückgrates des Silaffins soll mit Vinylmonomeren, die frei radikalisch polymerisiert werden, geschehen. Die Polyamin-Seitenketten als auch die linearen Polyamine hingegen sollen über kationisch-ringöffnende Polymerisation mit anschließender Modifizierung oder letztere auch über eine organisch sequentielle Syntheseführung hergestellt werden. Überdies soll ein Syntheseweg für amphiphile Polyamine und multifunktionelle Polymer mit Polyamin-Seitenketten entwickelt werden.

Da die Kieselsäurekondensation stark pH-abhängig ist und es sich bei den Polyaminen um Basen handelt, soll das Säure-Base-Verhalten dieser Verbindungen näher untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse sollen dann mit denen von kommerziell erhältlichen Aminen und Polyaminen verglichen werden.

## 3. Grundlagen

### 3.1 Biomineralisation und Biominerale

#### 3.1.1 Einleitung

Der Begriff der Biomineralisation steht für die Strukturierung anorganischer Materie durch biologische Formprozesse, die fast in allen Lebewesen beobachtet werden [24]. Die Aufgaben dieser so gebildeten Biominerale sind so vielfältig, wie die Substanzen, aus denen sie bestehen [1]. Unter anderem übernehmen sie z. B. mechanische Funktionen im Exo- und Endo-Skelett, die Orientierung sowohl im Erdmagnetfeld als auch im Gravitationsfeld oder fungieren als temporäre Mineralienspeicher [2]. In der Tab. 3-1 ist eine Übersicht über wichtige Biomineralien, ihr Vorkommen in der Natur und ihre Funktionen zusammen gefasst.

An der Tab. 3-1 wird deutlich, dass viele Biomineralien als kristalline Festkörper auftreten und teilweise hochinteressante Eigenschaften aufweisen [2]. Ein Beispiel hierfür sind die einheitlich großen Magnetitkristalle in den Magnetobakterien [5]. Diese funktionieren wie Stabmagneten oder Kompassnadeln im Erdmagnetfeld und ermöglichen es so den Bakterien sich zu orientieren (Magnetotaxis). Ansonsten findet man Eisenoxide und -hydroxide eher zur mechanischen Stabilisierung oder Härtung z.B. von Zähnen bei Schnecken.

Ein anderes Mineral, das für den Aufbau von Zähnen bei Wirbeltieren genutzt wird, ist das Fluoroapatit [2]. Aber nicht nur diese Calciumphosphatverbindung sondern auch Hydroxylapatit findet man als Biomineral. Dieses ist Hauptbestandteil von Knochen bei Wirbeltieren. Der Aufbau der Knochen erfolgt dabei zunächst über die Ausbildung eines supramolekularen organischen Gerüsts aus Collagen. Erst dann wachsen in dem Gerüst Apatitplättchen aus der anorganischen Vorstufe Octacalciumphosphat.

Neben Calciumphosphat sind in der Tab. 3-1 noch weitere schwerlösliche Erdalkalimetallsalze aufgelistet. Unter diesen findet sich das am häufigsten vorkommende Biomineral Calciumcarbonat, das in vier unterschiedlichen Modifikationen (Calcit, Aragonit, Vaterit oder amorphe Strukturen) in Lebewesen vorkommt [2, 9]. Die häufigste Verwendung liegt dabei im Aufbau von Exoskeletten (z.B. Seeigelstacheln, Muschelschalen, Einlagerung von  $\text{CaCO}_3$  in den Chitinpanzer von Krebsen), jedoch



**Tab. 3-1:** Übersicht wichtiger Biominerale [2]

	Mineralname	Formel	Organismus	Funktion
<b>Calcium-carbonate</b>	Calcit	$\text{CaCO}_3$	Coccolithen (Kalkflagellaten) Trilobite (Dreilapper) Säugetiere Muscheln	Exoskelett (Schale) Augenlinse Schwerkraftsensor Exoskelett
	magnesium-haltiger Calcit	$\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$	Echinodermen (Stachelhäuter)	Stacheln, Panzer
	Aragonit	$\text{CaCO}_3$	Muscheln	Exoskelett
	Vaterit	$\text{CaCO}_3$	Schnecken	Exoskelett
	amorphe Struktur	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Crustacea (Krebse) Pflanzen	Exoskelett Calciumspeicher
<b>Calcium-phosphate</b>	Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Wirbeltiere	Endoskelett
	Fluorapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$	Wirbeltiere	Zähne
	Octacalcium-phosphat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Wirbeltiere  Schnecken	Precursormaterial für den Knochenaufbau Magenplatten (zum Mahlen)
	amorphe Formen		Säugetiere	Ionenspeicher in Mitochondrien
<b>Erdalkali-sulfate</b>	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Quallen	Schwerkraftsensor
	Cölestin	$\text{SrSO}_4$	<i>Acantharia</i> ("stachelstrahlige Radiolarien")	Skelett
	Barit	$\text{BaSO}_4$	<i>Loxodes</i> (Wimperntiere) <i>Characeae</i> (Armleuchteralgen)	Schwerkraftsensor Schwerkraftsensor
<b>Eisenoxide und -hydroxide</b>	Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetobakterien <i>Chitonidae</i> (Käferschnecken)	Magnetotaxis mechanische Härte von Zähnen
	Ferrihydrit	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pflanzen Seegurken  Biber/ Ratten/ Fische	Speicher mechanische Stabilisierung Zahnoberfläche
	Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	Schnecken	Zähne
	Lepidocrocit	$\gamma\text{-FeOOH}$	<i>Chitonidae</i> (Käferschnecken)	Zähne
<b>Kiesel-säuren</b>	amorphe (opalartige) Strukturen	$\text{SiO}_{2-0.5x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<i>Bacillariophyceae</i> (Kieselalgen) <i>Chrysophyceae</i> (Goldalgen) <i>Xanthophyceae</i> (Gelbgrünalgen) <i>Equisetum</i> (Schachtelhalme)  <i>Graminales</i> (Gräser etc.) Radiolarien (Strahlentierchen) <i>Testacea</i> (beschaltete Amöben) <i>Ceractionmorphia</i> Kieselschwämme	Exoskelett Exoskelett Exoskelett mechanische Stabilisierung Stabilität Exoskelett Exoskelett Skelett, Abwehr, (Lichtleiter)

findet man es auch als Schwerkraftsensoren bei Säugetieren oder als Augenlinse in Trilobiten.

Das zweit häufigste Biomineral ist amorphes wasserhaltiges Silicat<sup>2</sup> [9]. Anders als in den üblichen Vorkommen von Siliciumdioxid in der Erdkruste treten hier keine kristallinen Varietäten wie beispielsweise Quarz, Cristobalit oder Melanophlogit auf [25]. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man sich die regelmäßigen und komplexen Strukturen der Exoskelette von Diatomeen oder Radiolarien betrachtet (vgl. Kap. 1).

Die unterschiedlichen und hochinteressanten Eigenschaften der oben aufgeführten Biominerale hat Forscher dazu bewogen, sich mit der Biomineralisation dieser Materialien auseinanderzusetzen. Denn erst wenn diese Mechanismen verstanden sind und man weiß wie die Morphologien entstehen, ist der Materialwissenschaftler in der Lage diese nachzuahmen und somit einer Nutzung zugänglich zu machen. Ein erster Schritt, um die Prinzipien der Biomineralisation zu verstehen, ist die Auseinandersetzung mit den lebenden Organismen und den dort ablaufenden Prozessen. Im Folgenden soll nur auf die biologischen Silicate eingegangen werden. Für weitere Informationen zu den anderen Biomineralien sei auf die hierzu veröffentlichte Literatur verwiesen [5, 26, 27].

### 3.1.2 Kieselalgen

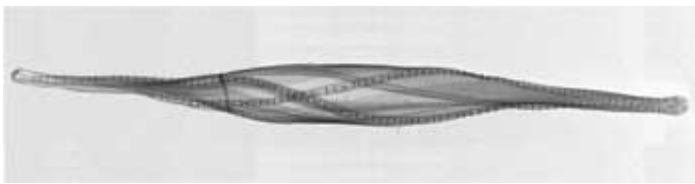
Bei Kieselalgen handelt es sich um eukaryotische Einzeller, genauer gesagt um Algen der Klasse *Bacillariophyceae* [4, 5, 12]. Sie kommen in fast jedem wässrigen Lebensraum auf der Erde vor und nehmen in den Weltmeeren eine dominante Rolle unter dem Phytoplankton und der Algenblüte ein. Deshalb sind sie eines der wichtigsten Bestandteile in der Nahrungskette mariner Lebewesen. Aber nicht nur in Meeren findet man Kieselalgen, sondern auch in vielen anderen Lebensräumen wie z.B. auf Felsen oder in Süßwasserseen. Ganze Erdschichten bestehen aus den Schalen der Diatomeen und die älteste fossile Kieselalge wird auf das frühe Jura (vor 185 Millionen Jahren) datiert. So können sie für Geologen als fossile „Marker“ verwendet werden und dienen zur Bestimmung des Erdzeitalters. Außerdem werden Diatomeen als Modellsysteme zur Untersuchung des biochemischen Kreislaufes von Silicium (in seinen Verbindungen) verwendet, da solche Substanzen nicht nur in den

---

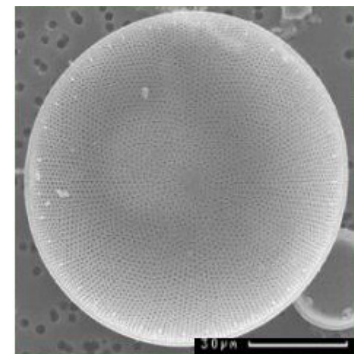
<sup>2</sup> Da es sich bei den biogenen Silicaten um wasserhaltige Verbindungen handelt, werden sie oft auch als opalartig bezeichnet.

Kieselalgen sondern auch in allen anderen lebenden Organismen gefunden werden. In der Mikroskopie faszinieren sie wegen ihrer Schönheit, Vielfalt und Komplexität der Schalenarchitekturen.

Die Zellwände von Diatomeen werden auch *Frustula* genannt [4, 5, 12]. Sie sind artspezifisch und werden zur Einteilung der Kieselalgen verwendet. Der deutsche Mikroskopist JOHANN DIETRICH MOLLER war der Erste, der diese Klassifizierung in einer 15-jährigen Forschungsarbeit etablierte [28]. Nach dieser Systematik kann man, je nachdem wie die Frustula geformt ist, in zwei Hauptarten unterscheiden [4, 5, 12]. Zum einen gibt es die *Pennales*, die lanzettenförmig oder elliptisch sind, zum anderen die *Centrales*, die eine nahezu radial-symmetrische Gestalt besitzen. Ein Beispiel für eine lanzettenförmige Kieselalge ist *Cylindrotheca fusiformis* (vgl. Abb. 3-1 a). Bei *Coscinodiscus granii* (vgl. Abb. 3-1 b) handelt es sich dagegen um eine fast vollkommen runde Diatomee, die kaum Abweichungen von der radial-symmetrischen Form zeigt.



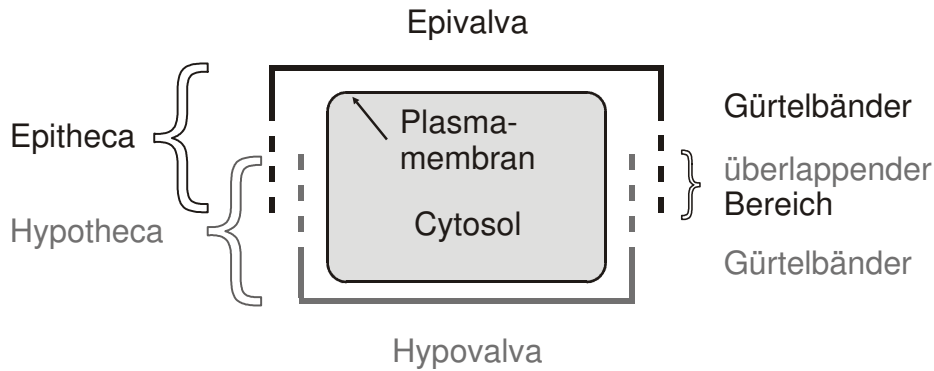
a



b

Abb. 3-1: a) TEM-Aufnahme von *Cylindrotheca fusiformis* [7]; b) REM-Aufnahme von *Coscinodiscus granii* [6].

Trotz unterschiedlicher Formen der Zellwände der Diatomeen gibt es einen prinzipiellen Aufbau, der allen Kieselalgen gemein ist und als „Schachtelprinzip“ bezeichnet wird [5, 12]. Ein Bild, welches man sich hierzu vorstellen kann, ist eine Petrischale mit Deckel (vgl. Abb. 3-2). Die Petrischale entspricht der *Hypotheca* und der Deckel der *Epitheca*. Diese beiden Schalen bestehen wiederum aus einer Valva (Ober- oder Unterseite) und den mehr oder weniger geschlossenen Seitenwänden, den so genannten Gürtelbändern, die sich überlappen.



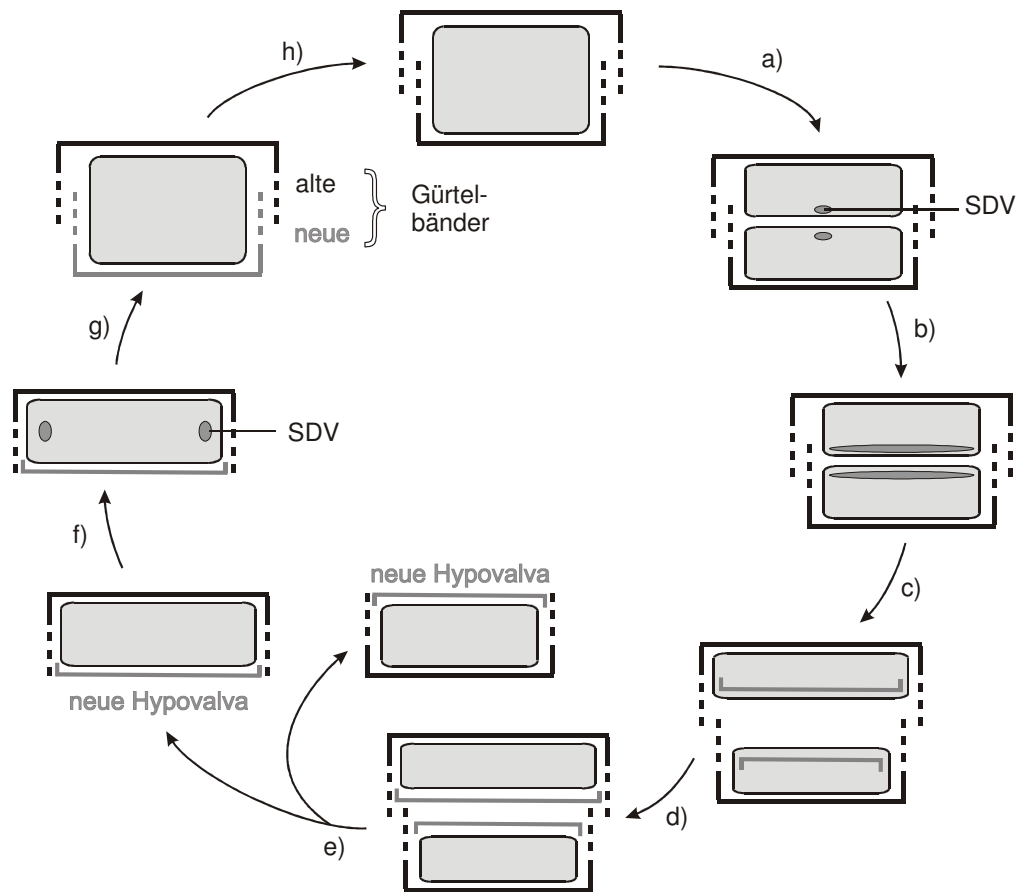
**Abb. 3-2:** Schematischer Aufbau einer Diatomee [5, 12].

Diese Exoskelette werden präzise in jedem Zellteilungszyklus reproduziert (s. Abb. 3-3), und diese Biogenese der Diatomeenschalen wurde intensiv mittels elektronenmikroskopischer Techniken erforscht [4, 5, 12]. Als erstes beobachtet man die Teilung des Cytoplasmas (Cytokinese) und anschließend die Bildung spezieller Zellorganellen, den sogenannten SDVs (silica deposition vesicles)<sup>3</sup>, deren Membran auch als Silicalemma bezeichnet wird. In diesen Organellen erfolgt die Silicatabscheidung und Strukturierung der neuen Hypovalven bei einem pH-Wert von fünf bis sechs. Wie die Kieselsäure in diese Vesikel transportiert wird, konnte bis jetzt noch nicht abschließend geklärt werden [5, 29]. Sicher ist jedoch, dass nachdem die Hypovalven in den SDVs gebildet wurden, diese aus den Vesikeln in einem exocytotischen Prozess in den extrazellulären Raum überführt werden [4, 5, 12]. Erst dann findet die Trennung der beiden Tochterzellen statt, in denen erneut SDVs gebildet werden. In diesen neuen Organellen entstehen nacheinander die Gürtelbänder, die hinterher ebenfalls aus ihnen ausgeschleust werden (Sekretion). Bei diesem Zellteilungszyklus werden die Schalen immer kleiner, so dass nach ca. 20 Zyklen die Kieselalgen sich von ihrem Exosklett trennen. Durch eine sexuelle Vermehrung werden dann neue Schalen mit der ursprünglichen Größe gebildet.

An dem Zellteilungszyklus wird deutlich, dass die Bildung der Diatomeenschalen in den SDVs erfolgt. Deshalb ist es nahe liegend, dass die Strukturierungen der Exoskelette abhängig von den artspezifischen Eigenschaften dieser Organellen sind. Jedoch konnte bis jetzt keine Methode entwickelt werden, die es ermöglicht

<sup>3</sup> Solche Vesikel findet man auch in anderen eukaryotischen Einzellern, und bei diesen Organismen erfolgt ebenfalls die Silicatabscheidung in diesen Organellen.

eine SDV zu isolieren. Daher sind bisher keine detaillierte Untersuchungen der Verbindungen in diesen Vesikeln erfolgt [12].



**Abb. 3-3:** Schematischer Zellteilung-Zyklus von Diatomeen nach [12]. a) Cytokinese (Teilung des Cytoplasmas) und Bildung Polykieselsäure ablagernder Vesikel (SDV) innerhalb beider Tochterprotoplasten; b & c) Ausdehnung und Entstehung der neuen Hypovalva in den SDVs; d) Excytose der SDV-Inhalte (Hypovalven); e) Trennung der Tochterzellen; f) SDV-Bildung für das erste Gürtelband; g) schrittweise Bildung und Sekretion der Gürtelbänder; h) DNS-Reduplikation.

Um dennoch einen Einblick in die Biomineralisation von Kieselsäuren zu erhalten, werden unterschiedliche Wege eingeschlagen. Zum einen versucht man den Transport von Siliciumverbindungen in die SDVs und damit ihre Aufkonzentrierung zu verstehen. Durch diese Untersuchungen soll geklärt werden, ob Kieselsäure oder bereits Silicatpartikel durch Kieselsäuretransportvesikel in die SDVs geschleust werden [5, 30]. Hierbei werden vor allem molekularbiologische Untersuchungs-

methoden herangezogen wie z.B. die Sequenzierung von DNS und Klonierung. Entsprechende Siliciumtransporterproteine konnten bereits isoliert werden [12, 30].

Ein anderer Weg geht über die Isolation organischer Verbindungen aus den Exoskeletten, um zu ergründen, ob diese einen katalytischen oder strukturdirektierenden Effekt zeigen [30]. Dazu werden die Substanzen zunächst mit chemischen oder biochemischen Methoden isoliert und charakterisiert und anschließend ihr Einfluss auf die Silicatbildung durch Zugabe zu einer Kieselsäurelösung beobachtet. Als organische Substanzen wurden dabei Polysaccharide und Proteine gefunden [4].

Bereits sehr früh wurde vermutet, dass Proteine, die reich an hydroxidhaltigen Aminosäuren (Bsp. Serin und Threonin) und Glycinbausteinen sind, an dem Aufbau der Exoskelette beteiligt sind [10, 12]. Unter anderem wurden von NAKAJIMA und VOLCANI drei ungewöhnliche Aminosäuren (3,4-Dihydroxyprolin,  $\epsilon$ -N,N,N-Trimethyl- $\delta$ -hydroxylysin und die phosphorylierte Variante) in verschiedenen Diatomeen einschließlich *Cylindrotheca fusiformis* gefunden. Deshalb wurde diese Kieselalge bzw. ihre Schale eingehender untersucht und es konnten drei unterschiedliche Gruppen von Proteinen gewonnen und charakterisiert werden.

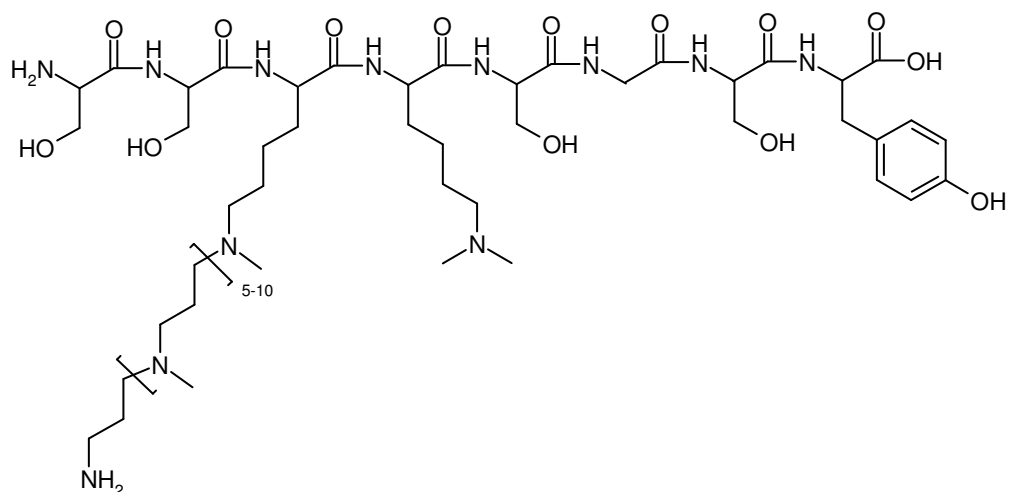
Die erste Gruppe, die so genannten Frustuline, wurden durch Behandeln der Exoskelette mit EDTA (Ethylen-diamintetraacetat) isoliert [5, 12, 31]. Sie finden sich auf der gesamten Zellwand wieder und ihre Aufgabe scheint darin zu liegen, einen schützenden Proteinmantel bis in die Innenräume hinein zu bilden [5]. Das Vorkommen solcher Schutzsubstanzen ist nicht ungewöhnlich und wurde auch bei anderen Einzellern wie den Coccolithen beobachtet. Jedoch handelt es sich bei diesen um Polysaccharide, während die Frustuline glycosylierte Proteine sind.

Die beiden anderen Proteingruppen (Silaffine und Pleuraline) konnten nur durch drastischere Maßnahmen aus den Kieselalgenschalen gewonnen werden. Für ihre Isolierung wurden die Exoskelette mit wasserfreiem Fluorwasserstoff aufgelöst. Die feste Anbindung dieser Proteine an die Silicatschale kann auf drei mögliche Gründe zurückgeführt werden:

- physikalischer Einschluss in das Silicat
- kovalente Anbindung an die Silanolgruppen der Silicatoberfläche über Si-O-C-Bindungen
- kovalente Vernetzung an die Schale über HF-labile glycosidische Bindungen

Jedoch ist bis heute noch nicht abschließend geklärt, auf welche dieser Gründe die feste Anbindung zurückgeführt werden kann. Dennoch wurden sie bereits strukturell charakterisiert und ihr möglicher Einfluss auf die Biomineralisation näher untersucht. Dabei wurde erkannt, dass Pleuraline<sup>4</sup> hochmolekulare, sehr saure Glycoproteine mit einem isoelektrischen Punkt unterhalb von 4 sind [4, 5, 12, 32]. Außerdem konnten sie durch biochemische Untersuchungsmethoden (Immungoldmarkierung) an einer spezifischen Stelle der Diatomeenschale entsprechend ihrer Zellzyklus-abhängigen Entwicklung lokalisiert werden. Die Pleuraline binden zunächst an die Gürtelbänder der Epitheka bevor sie sich an die neu geformten der Hypotheka anlagern. Gleichzeitig wird die bisherige Hypotheka in die Epitheka der Tochterzelle umgewandelt (vgl. Abb. 3-3 e). Aus diesem Grunde wurde vermutet, dass die Pleuraline an der Bildung der überlappenden Gürtelbänder beteiligt sind, was jedoch nicht bestätigt wurde. Hingegen scheinen sie eine wichtige Stellung in der Hypotheca-Epitheka Differenzierung zu haben und sind an der Herstellung der reversiblen Verbindung von Epitheca und Hypotheca beteiligt.

Aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* wurde als dritte Proteingruppe die Silaffine namentlich Silaffin 1A (~ 4 000 g/mol), Silaffin 1B (~ 8 000 g/mol) und Silaffin 2 (~ 17 000 g/mol) isoliert und charakterisiert [7]. Die erste 1999 von SUMPER et al. vorgeschlagene Struktur für Silaffin 1A ist in der Abb. 3-4 wiedergegeben.



**Abb. 3-4:** Erster Strukturvorschlag für das Silaffin-1A nach SUMPER [7].

<sup>4</sup> Die Pleuraline wurden früher auch als HEPs (HF-extractable proteins) bezeichnet, da sie nur durch den Zusatz von wasserfreiem Fluorwasserstoff isoliert werden konnten.

Nach diesem Strukturvorschlag liegen im Silaffin-1A neben vielen Serin- und Glycinbausteinen auch Tyrosin sowie zwei modifizierte Lysingruppen im Polypeptidrückgrat vor [12]. Die eine ist dimethyliert, was ein einzigartiges Merkmal für extrazelluläre Proteine ist, und die andere trägt eine Polypropylenaminseitenkette, die bis jetzt noch in keinem anderem Peptid entdeckt wurde. Durch weiterführende Untersuchungen wurde gezeigt, dass es sich bei dem Silaffin-1A um ein Gemisch aus zwei Proteinen handelt, die als Silaffin-1A<sub>1</sub> und Silaffin-1A<sub>2</sub> bezeichnet werden [13]. Für diese beiden Peptide wurden dann im Jahre 2001 ebenfalls von SUMPER et al. modifizierte Strukturvorschläge gemacht und in dem Silaffin-1A<sub>1</sub> konnte auch die von NAKAJIMA und VOLCANI isolierte Aminosäure  $\epsilon$ -N,N,N-Trimethyl- $\delta$ -hydroxylysin jedoch nicht die phosphorylierte Variante identifiziert werden. Dies kann an den extremen Bedingungen bei der Isolierung der Silaffine liegen, wodurch HF-labile Bindungen (wie z.B. O-glycosidische oder Phosphatesterbindungen) gespalten werden. Deshalb wurden die Exoskelette auch mit einer wässrigen Ammoniumfluoridlösung bei einem pH-Wert von fünf behandelt [17]. Durch diese mildere Aufarbeitung wurde im Jahre 2002 von SUMPER et al. ermittelt, dass sowohl die Serinbausteine als auch die Aminosäure  $\epsilon$ -N,N,N-Trimethyl- $\delta$ -hydroxylysin phosphoryliert sind und die isolierten Peptide werden als native Silaffine bezeichnet (abgekürzt als natSil-1A, natSil-1B und natSil-2).

Auch aus anderen Kieselalgen wie *Eucampia zodiacus* [33] und *Thalassiosira pseudonana* [34] konnten weitere Proteine isoliert werden, die ähnliche Modifikationen wie die Silaffine aufweisen. Bei diesen Untersuchungen wurde die quaternäre Ammoniumgruppe ( $\epsilon$ -N,N,N-Trimethyl- $\delta$ -hydroxylysin) als eine sehr wichtige Funktionalität erkannt. Diese findet man auch in den aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* isolierten Silaffinen (vgl. Kap. 1, Abb. 1-3).

Nur die Silaffine, die aus den Kieselalgen *Eucampia zodiacus* und *Thalassiosira pseudonana* mit ihren einmaligen Funktionalitäten und die ebenfalls aus Kieselalgen isolierten Polyamine sind in der Lage die Silicatbildung in einer Kieselsäurelösung zu beeinflussen [7, 12-15, 17, 18, 34-36]. Daher scheint es nahe liegend, dass der Aufbau der silicatischen Exoskelette von Diatomeen durch eine artspezifische Zusammensetzung von Polyaminen und Silaffinen beeinflusst wird. Welche genauen Untersuchungen durchgeführt wurden, wird in dem Abschnitt 3.2.3 behandelt. Zunächst soll jedoch noch ein weiteres aus biologischem Silicat isoliertes Protein vorgestellt werden.



### 3.1.3 Die Proteingruppe der Silicateine

Neben den bereits oben erwähnten Silaffinen, Frustulinen und Pleuralinen konnte noch eine weitere Proteingruppe aus biologischen Silicaten isoliert werden. Diese Proteine wurden als *Silicateine*<sup>5</sup> bezeichnet [3, 37, 38]. Sie wurden als Proteinfilament in den Kieselsäureskelettnadeln, den sogenannten *Spicules*, des marinen Schwammes *Tethya aurantia* gefunden. Jede dieser Nadeln ist 1-2 mm lang und hat einen Durchmesser von 30 µm und enthält ein axiales zentrales Proteinfilament (Länge von 1-2 mm, Durchmesser von 1-2 µm), das vollständig von Kieselsäure umhüllt ist. Diese Proteinfasern sind, wie mittels Kleinwinkel-Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, sehr regelmäßig aus sich wiederholenden Einheiten aufgebaut. Sie bestehen aus drei Proteinen, den sogenannten Silicatein  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , die annähernd gleiche Molekulargewichte (Silicatein  $\alpha$  = 29 000 g/mol,  $\beta$  = 28 000 g/mol und  $\gamma$  = 27 000 g/mol) sowie einen ähnlichen chemisch Aufbau aufweisen.

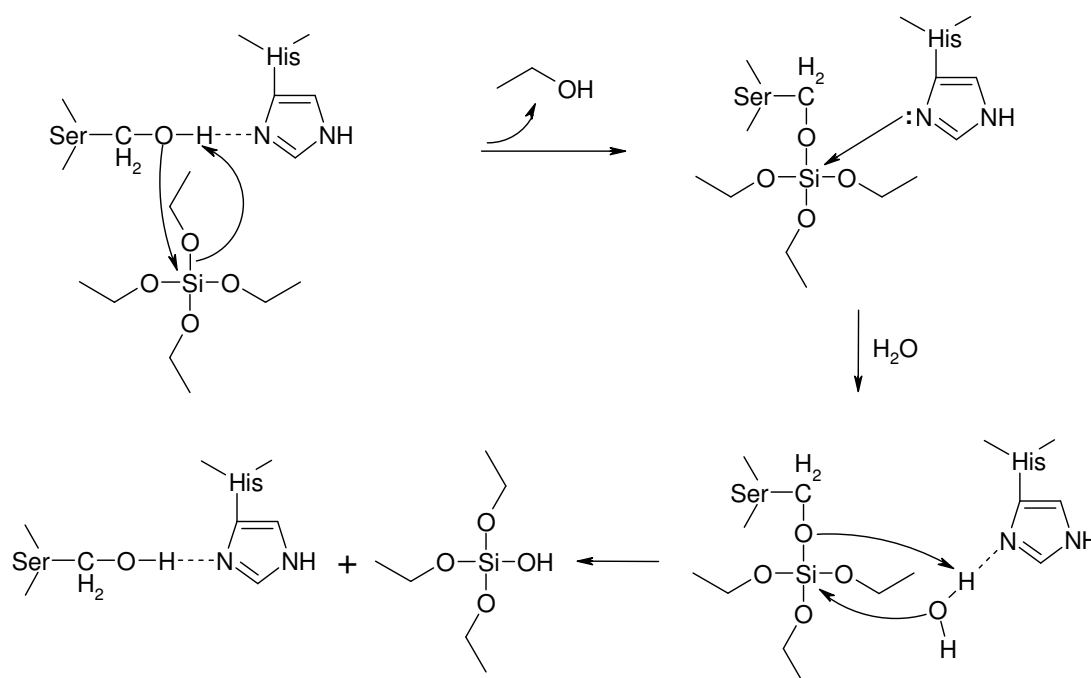
Durch die Analyse der DNS-Sequenz für Silicatein  $\alpha$ , das 70 % der Filamentmasse ausmacht, konnte eine große Ähnlichkeit zu den Proteasen der Cathepsin-L- und Papain-Familie festgestellt werden [37, 38]. Eine besonders enge Verwandtschaft von Silicatein  $\alpha$  zu Cathepsin-L scheint vorzuliegen, da sie sich in ihrer dreidimensionalen Struktur und Aminosäuresequenz sehr ähneln. Auch kommen beide Proteine innerhalb von membranlokalisierten Vesikeln vor, die für ihre Funktion essentiell sind. So findet man die Silicateine in den SDVs und Cathepsin L im Lysosom. Deshalb wird eine gemeinsame evolutionäre Herkunft vermutet.

Aus den selben Gründen wurde vermutet, dass die Silicateine in der Lage sind, die Hydrolyse von Kieselsäureestern zu katalysieren, da Proteasen Peptid- und Esterbindungen spalten können [3, 39, 40]. Um diesen Einfluss nachzuweisen, wurde ein entsprechendes Experiment mit Silicatein und Verbindungen des Formaltyps  $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{OEt}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) bei neutralen pH-Wert und bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde eine beschleunigende Wirkung bei der Bildung von Kieselsäure durch die Silicateine beobachtet. Normalerweise läuft unter den gewählten Bedingungen die Hydrolyse dieser Verbindungen nicht ab, sondern es ist Säure- oder Basenkatalyse erforderlich. Der vermutete Mechanismus der

---

<sup>5</sup> Der Name wurde abgeleitet von **silica proteins**.

Ethanolabspaltung bei Tetraethoxysilanen durch das Silicatein  $\alpha$  ist in der Abb. 3-5 dargestellt.



**Abb. 3-5:** Vermuteter Mechanismus für die Hydrolyse von Ethoxysilanen durch Silicatein  $\alpha$  (His = Histidin; Ser = Serin) [39, 40].

Durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Imidazolstickstoff des Histidins und der Hydroxidgruppe des Serins, wird die Nucleophilie des Sauerstoffes erhöht [40]. Damit wird der nucleophile Angriff auf das Siliciumatom erleichtert und es erfolgt der Austritt von Ethanol. Gleichzeitig bildet sich eine kovalente Protein-O-Si-Bindung als Intermediat aus. Durch den Wasserstoffübergang aus der Hydroxidgruppe des Serins, liegt keine Wasserstoffbrückenbindung mehr zum Histidin vor. Dadurch ist es dem nun mehr freiem Elektronenpaar des Imidazolstickstoffs möglich, das Siliciumatom noch stärker positiv zu polarisieren, so dass eine nucleophile Substitution durch Wasser leichter stattfinden kann. Bei dieser Reaktion wird das Protein wieder in seine Ausgangsform überführt und die Hydrolyse der ersten Alkoxybindungen ist erfolgt. Diese Reaktion kann auch mit allen anderen Alkoxybindungen ablaufen oder es kann bereits an dieser Stelle zu einer

Reaktion zwischen dem ersten Produkt und Tetraethoxysilan kommen und es wird das Disiloxan erhalten.

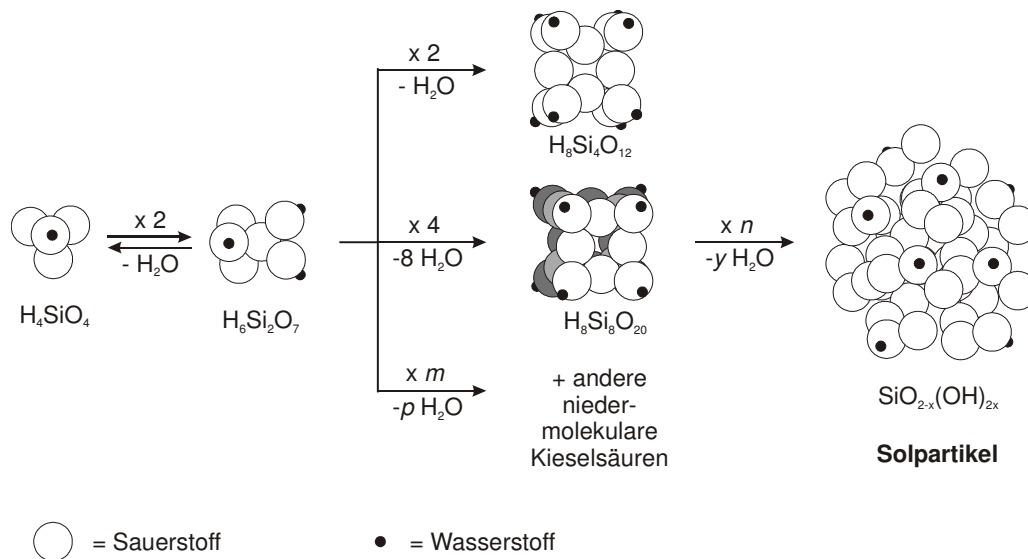
An den Ausführungen wird deutlich, dass die katalytische Aktivität des Silicatein  $\alpha$  nicht nur von der dreidimensionalen Struktur des Proteins abhängig ist, wie durch Versuche mit thermisch denaturiertem Silicatein  $\alpha$  nachgewiesen wurde, sondern auch von der Anwesenheit des Serins-26 und des Histidins-165 [39, 41]. Wenn diese beiden Aminosäuren durch Alaninreste ersetzt werden, kann keine entsprechende enzymatische Aktivität mehr beobachtet werden. Jedoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass es in der Natur keine Alkoxysilane gibt und es somit fraglich ist, ob die beobachtete katalytische Aktivität physiologisch relevant ist oder auf die molekulare Evolution des Proteins zurückgeführt werden muss [42]. In wie weit sie als Template fungieren können und damit die bestimmten Strukturen beeinflussen, ist ebenfalls noch nicht geklärt.

## 3.2 Mechanistische Vorstellungen zur Mineralisation von Silicaten

### 3.2.1 Der Sol-Gel-Prozess

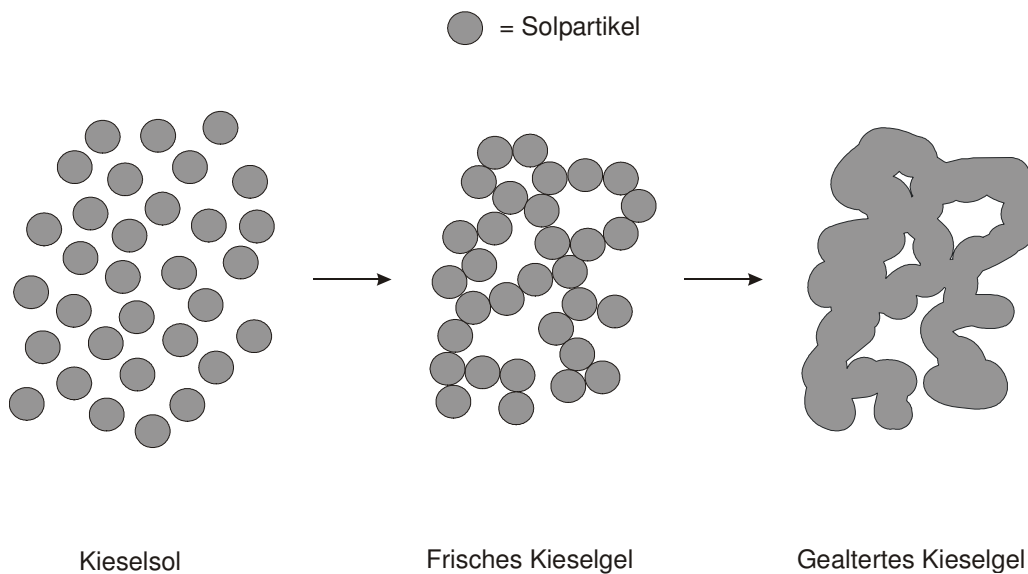
Um zu verstehen, wie die unterschiedlichen organischen Substanzen auf die Kieselsäurekondensation einwirken, wurden nicht nur die natürlichen Vertreter und gentechnisch veränderten Varianten untersucht sondern auch synthetisch hergestellte Polymere. Auch Erkenntnisse aus der anorganischen Silicatchemie müssen herangezogen werden, um ein besseres Verständnis für die Vorgänge bei der Mineralisation zu erhalten. Deshalb soll zunächst die Kieselsäurekondensation näher betrachtet werden.

Ausgangssubstanz für Silicate ist die (Mono-)Kieselsäure ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), die leicht durch intermolekulare Wasserabspaltung zunächst zur „Dikieselsäure“ ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ) reagiert und weiter über „Tri-“ und „Tetrakieselsäuren“ bis hin zur Polykieselsäure kondensiert (s. Abb. 3-6) [25]. Dabei treten nebeneinander kettenverlängernde, kettenschließende und kettenverzweigende Kondensationsprozesse auf, bei denen es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Letztendlich erhält man amorphe Polykieselsäuren (Solpartikel;  $\text{SiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ ), die durch eine Schicht Kieselsäure mit vielen Hydroxidgruppen begrenzt werden und hauptsächlich aus unregelmäßig verknüpften  $\text{SiO}_2$ -Tetraeder aufgebaut sind.



**Abb. 3-6:** Schematische Darstellung der Kieselsäurekondensation.

Das so entstandene Kiesel sol ist instabil und durch die Ausbildung von zusätzlichen SiOSi-Verknüpfungen zwischen den Solpartikeln entsteht ein locker vernetztes sogenanntes „frisches“ Kieselgel [25]. Durch weitere Kondensation kommt es zur Verfestigung dieser Polykieselsäureaggregate und man spricht hierbei von „Alterung“. Der Übergang eines Kiesel sols in ein Kieselgel ist in Abb. 3-7 dargestellt.



**Abb. 3-7:** Zweidimensionales Modell des Übergangs eines Kiesel sols in ein Kieselgel [25].



Wie an den obigen Ausführungen deutlich wird, kann die Kieselsäurekondensation nicht in eine bestimmte Richtung gelenkt oder auf einer beliebigen Stufe angehalten werden und man erhält daher immer amorphe Polykieselsäuren. Die Bildung bestimmter Silicate wie Ring-, Ketten-, oder Schichtsilicate erfolgt jedoch, wenn die OH-Gruppen teilweise oder vollständig als OM-Gruppen (M = Metall) vorliegen, da diese sich nicht am Kondensationsprozess beteiligen. Daher sind die Silicate meist einheitlich aus Silicatanionen aufgebaut, die von Verbindung zu Verbindung (Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band- und Schichtsilicatanion) unterschiedlich strukturiert sein können. Mit den Metallkationen sind diese zu größeren Komplexen verbunden, welche die negativen Ladungen auf den Solpartikeln abschirmen. In jedem Fall beobachtet man durch diese Kationen einen sowohl strukturdirigierenden als auch beschleunigenden Einfluss auf die Kieselsäurekondensation. Wie bereits erwähnt zeigen auch andere Substanzen (z.B. kationische Polyelektrolyte) eine Wirkung, die in den nächsten Abschnitten eingehender betrachtet werden sollen.

### 3.2.2 Mesoporöse Materialien und der LCT-Mechanismus

Mesoporöse Materialien mit definierter Porengröße und -geometrie haben in den letzten Jahren ein großes Interesse geweckt, da es für sie lohnende Anwendungsgebiete gibt [44-46]. Sie zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche ( $> 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) aus, und können deshalb als Katalysatorträger oder Adsorptionsmaterialien, z.B. für die Chromatographie, verwendet werden. Außerdem werden sie in der Lebensmittel- oder pharmazeutischen Industrie zum Filtrieren oder Extrahieren sowie als Membranen bei der Ultrafiltration eingesetzt [45]. Eine weitere mögliche Anwendung wäre in der Petrochemie als Katalysatoren für das Cracken von schweren Erdölfraktionen [44, 46-48]. Bereits heute wird so mit dem mittleren Destillat verfahren, um Benzin herzustellen. Allerdings wird hierfür ein Zeolith, das Alumosilicat Zeolith Y, verwendet, mit dem es jedoch nicht möglich ist die schweren Erdölfraktionen zu cracken, da sie zu kleine Poren aufweisen. Deshalb entwickelten KRESGE et al., Mitarbeiter bei Mobil Research and Development Corporation, ein Verfahren, um entsprechende Materialien herzustellen [44]. Im Jahre 1992 gelang ihnen dieses mit den alumosilicatischen mesoporösen M41S-Verbindungen.

Für die Darstellung von mesoporösen Materialien werden neben einer entsprechenden Siliciumdioxidquelle organische Verbindungen, sogenannte struktur-

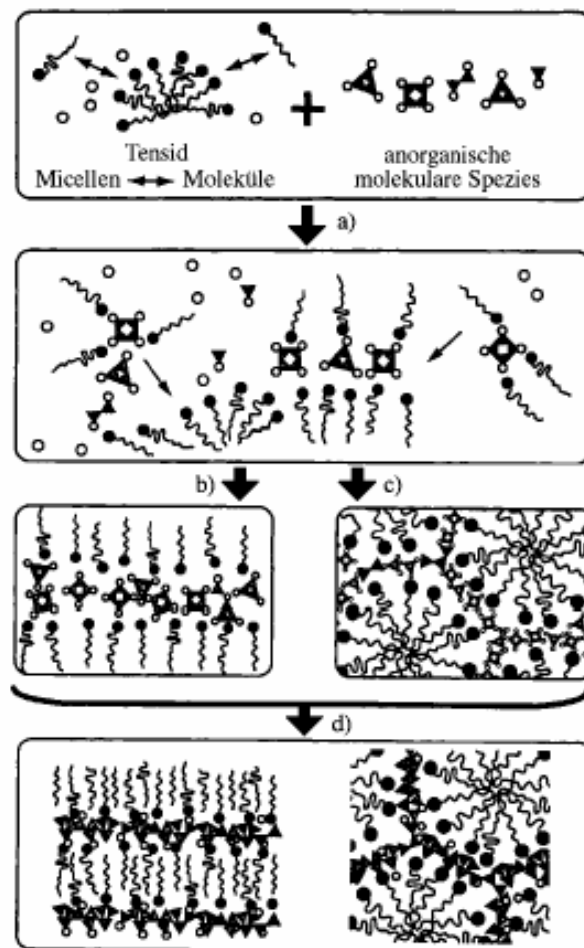
dirigierende Agenzien (SDA), benötigt. Dabei kommen als SDA sowohl Tenside als auch amphiphile Blockcopolymere zum Einsatz [49-51]. Beiden Verbindungsarten ist gemein, dass sie sich ab einer bestimmten Konzentration, der sogenannten kritischen Micellenkonzentration (cmc), in einem Lösungsmittel zu Micellen selbst-aggregieren [47, 52, 53]. Neben sphärischen und stäbchenförmigen Aggregaten treten unter bestimmten Bedingungen auch weit komplexere Strukturen auf, die teilweise flüssigkristalline Eigenschaften haben [48].

Diese Micellen oder Aggregate fungieren dann direkt als Template bei der Abscheidung der anorganischen Spezies. Dadurch wird ein mesostrukturiertes Hybridmaterial erhalten, in dem die organischen Komponenten in der anorganischen Matrix eingeschlossen sind. Erst durch Calcinieren bei Temperaturen über 500°C oder Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel werden die organischen Verbindungen entfernt, und es wird ein mesoporöses Material erhalten. Die Bildung von solchen Materialien wird aber auch beobachtet, wenn die Konzentration der amphiphilen organischen Verbindungen unterhalb der cmc liegt und somit keine entsprechenden Micellen bzw. flüssigkristallinen Phasen vorhanden sind. Daher muss eine Wechselwirkung zwischen den SDAs und der anorganischen Spezies vorhanden sein. Ein Modell, das beide Fälle erklärt, ist der verallgemeinerte LCT-Mechanismus (Liquid Crystal Templating Mechanism; Flüssigkristalltemplat Mechanismus; Abb. 3-9) [44, 49].

Zunächst lagern sich nach diesem Modell die SDAs mit den anorganischen Precursormaterialien zusammen und es treten dann die flüssigkristallinen Mesophasen auf [44, 49]. Durch die Kondensationsreaktionen der anorganischen Vorstufen untereinander verfestigt sich die Mesophase und durch die SDAs, die als „Platzhalter“ fungieren, wird die vorgebildete Struktur in das anorganische Material eingeprägt bzw. erhalten. Durch Calcinieren oder Extrahieren mit Lösungsmittel wird das mesoporöse Material von den SDAs befreit.

Wie an dem ersten Schritt, die Ausbildung einer flüssigkristallinen Mesophase zwischen Precursormaterial und SDA, deutlich wird, muss eine Wechselwirkung zwischen den interagierenden Spezies vorhanden sein [44, 49]. Ein möglicher Einfluss kann über COULOMBSche Kräfte erfolgen. Zum einen können zwischen einer gegebenen anorganischen Vorstufe, die negativ geladen ist, und den Tensidkopfgruppen bzw. den hydrophilen Blöcken des Blockcopolymers, die positiv geladen sind, solche Wechselwirkungen erfolgen. Sind die anorganische Vorstufe und das

SDA hingegen gleich geladen, so sind bei dem LCT-Mechanismus auch die Gegenionen (Anion oder Metallkation) an der Bildung des mesoporösen Materials beteiligt. Weitere mögliche Einflussfaktoren können aber auch Wasserstoffbrücken- oder kovalente Bindungen sein. Auch in diesen Fällen treffen die Überlegungen für den LCT-Mechanismus zu.



**Abb. 3-9:** Schematische Darstellung des verallgemeinerten LCT-Mechanismus [44]. a) Kooperative Keimbildung; b, c) Flüssigkristallbildung mit molekularen anorganischen Verbindungen; d) Polymerisation und Kondensation der anorganischen Spezies.

Nicht nur für die Kieselsäurekondensation bei der Bildung von mesoporösen Materialien sondern auch für den Biomineralisationsprozess von Silicaten wurden Mechanismen entwickelt. Für die Postulierung dieser Theorien wurde auf Untersuchungen zum Einfluss natürlicher Vertreter als auch synthetischer Polypeptide,



Aminosäuren und Polyamine auf die Kieselsäurekondensation zurückgegriffen. In den nächsten Abschnitten soll zunächst auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen eingegangen und anschließend die entwickelten Mechanismen vorgestellt und erläutert werden.

### **3.2.3 Einfluss der Silaffine und natürlichen linearen Polyamine auf die Kieselsäurekondensation**

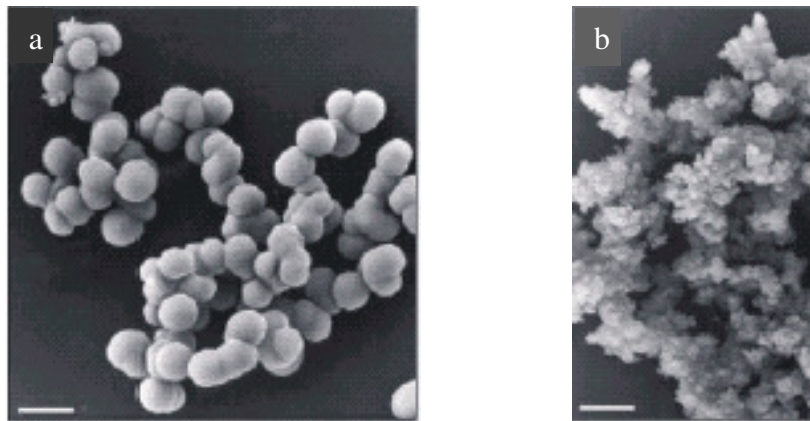
In der gleichen Veröffentlichung, in der die Struktur des Silaffins erstmals dargestellt wurde (vgl. Abb. 3-4), erschienen auch die Ergebnisse zur Wirkung der Silaffine auf die Kieselsäurekondensation [7]. Dabei wurde sowohl der Einfluss der Stoffmenge an Protein auf die Menge an ausgefällter Kieselsäure und die pH-Abhängigkeit der Menge an gebildeten Silicat untersucht.

Für die Untersuchung wurde eine frisch hergestellte 1 molare Kieselsäurelösung zu einer mit Natriumphosphat-Citrat gepufferten Lösung des Proteins gegeben [7]. Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten wurde die Reaktion abgebrochen und die ausgefällten Silicate abzentrifugiert und durch Waschen mit Wasser gereinigt.

Bei der Untersuchung der ausgefällten Kieselsäurestoffmenge im Verhältnis zur eingesetzten Stoffmenge an Protein wurde ein proportionaler Zusammenhang ermittelt [7]. Dabei wird das Silaffin komplett ausgefällt, solange die Kieselsäure im Überschuss vorhanden ist.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Untersuchungen ist, dass bei einem pH-Wert von ca. 5 am meisten Kieselsäure durch das Silaffin-1A ausgefällt wird [7]. Dieser pH-Wert entspricht annähernd dem in den SDVs. Hingegen wurde bei dem synthetischen Peptid pR5, das dem unmodifizierten Polymerrückgrat des Silaffins gleicht, erst eine Kieselsäurefällung bei einem pH-Wert oberhalb von 7 beobachtet. Damit sind die Modifizierungen am Silaffinrückgrat wie die Dimethylierung einer Lysin-Gruppe und die Polyaminseitenkette entscheidend für die Kieselsäurefällung.

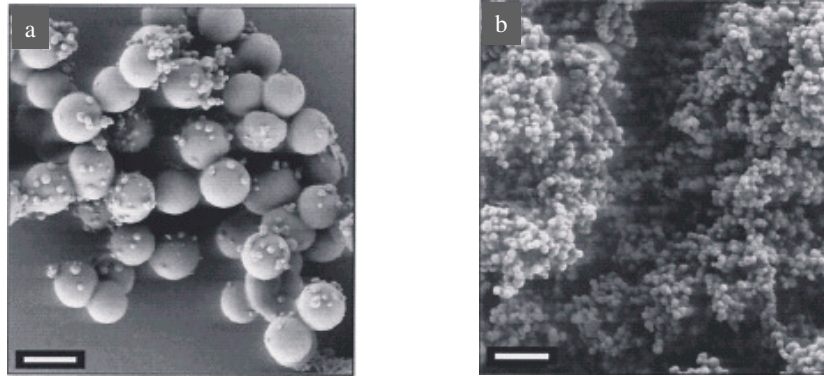
Durch SEM-Aufnahmen konnte auch gezeigt werden, dass die verwendeten Silaffine einen Einfluss auf die Größe der gebildeten Silicatpartikel haben (Abb. 3-10) [7]. Für Silaffin-1A werden Silicatpartikel mit einer Größe zwischen 500-700 nm erhalten, während für das Silaffingemisch aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* die Silicatpartikelgröße unterhalb von 50 nm liegt.



**Abb. 3-10:** SEM-Aufnahmen der gefällten Kieselsäure mit a) Silaffin-1A und b) mit dem Silaffingemisch. a) Silicatpartikelgröße 500 bis 700 nm und b) < 50 nm [7].

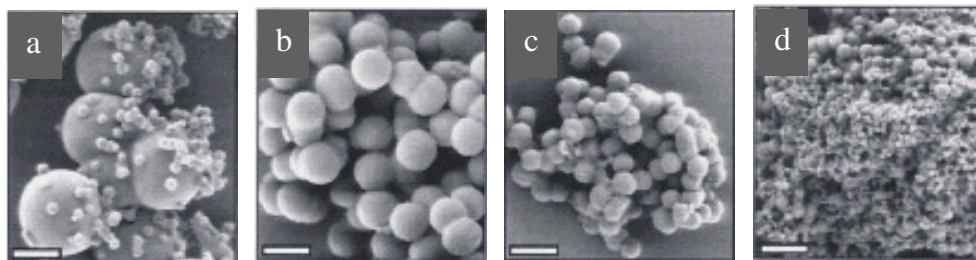
Bei weiteren Untersuchungen der Silaffine wurde erkannt, dass es sich bei dem Silaffin-1A um ein Gemisch der Peptide Silaffin-1A<sub>1</sub> und Silaffin-1A<sub>2</sub> handelt [13]. Jedoch zeigen diese beiden Peptide mit ihren minimalen Modifikationen nur einen geringen unterschiedlichen Einfluss auf die Kieselsäurekondensation.

Neben den Silaffinen wurden auch noch lineare Polyamine isoliert, deren Kettenlängen und Zusammensetzung für jede Diatome artspezifisch sind und die ebenfalls eine Wirkung auf die Kieselsäurekondensation zeigen [18]. Für die Untersuchung des Einflusses der Polyamine auf die Silicatbildung wurden dieselben Reaktionsbedingungen, wie oben bei den Silaffinen beschrieben, gewählt. Dabei wurde festgestellt, dass das Molekulargewicht der Polyamine die Kieselsäurekondensation beeinflusst. Hierfür wurden die linearen Polyamine der Kieselalge *Nitzschia angularis* in eine hochmolekulare ( $M = 1000$  bis  $1250$  g/mol) und eine niedermolekulare Fraktion ( $M = 600$  bis  $750$  g/mol) getrennt und zu einer auf einen pH-Wert von fünf gepufferten Lösung gegeben. Die Kieselsäure wird als aggregierte kugelförmige Silicatpartikel ausgefällt. Für die niedermolekulare Fraktion liegt der Durchmesser der Silicatpartikel bei 100 bis 200 nm, während für die mit den höhermolekularen Polyaminen gebildeten Silicatpartikel ein Durchmesser von 800 bis 1000 nm gefunden wird (Abb. 3-11). Daneben entstehen aber auch einige kleinere Silikatkugeln mit einem Durchmesser von 100 bis 200 nm, die an der Oberfläche der größeren Partikel angelagert sind.



**Abb. 3-11:** SEM-Aufnahmen der gefällten Kieselsäure mit Polyaminen aus der Kieselalge *Nitzschia angularis* bei einem pH-Wert von fünf (Balken = 1  $\mu\text{m}$ ) [18]. a) höhermolekulare Fraktion ( $M = 1000\text{-}1250\text{ g/mol}$ ) und b) niedermolekulare Fraktion ( $M = 600\text{-}750\text{ g/mol}$ ).

Neben der Untersuchung des Einflusses des Molekulargewichtes der Polyamine auf die Kieselsäurekondensation wurde auch die pH-Abhängigkeit erforscht [18]. Hierfür wurde die natürliche Mischung der Polyamine der Kieselalge *Nitzschia angularis* für die Kieselsäurefällung verwendet. Bei den verschiedenen pH-Werten wurden sphärische Silicatpartikel unterschiedlicher Größe erhalten. Mit steigendem pH-Wert werden dabei immer kleinere Silicatpartikel gebildet (Abb. 3-12).



**Abb. 3-12:** SEM-Aufnahmen der gefällten Kieselsäure mit Polyaminen aus der Kieselalge *Nitzschia angularis* bei unterschiedlichen pH-Werten (Balken = 500 nm) [18]. a) pH 5,4; b) pH 6,3; c) pH 7,2; d) pH 8,3.

Durch eine mildere Aufarbeitungstechnik wurden phosphorylierte Varianten der Silaffine isoliert (vgl. Kap. 1, Abb. 1-3) und als native Silaffine (natSil) bezeichnet [17]. Aufgrund der Phosphorylierung bestimmter Gruppen wurde vermutet, dass auch

Phosphationen zusammen mit den Silaffinen eine Wirkung auf die Silicatabscheidung haben. Deshalb wurde der zuvor verwendete Phosphatpuffer gegen einen Acetatpuffer ausgetauscht. Unter diesen Versuchsbedingungen bildeten sich für natSil-1A Silicatpartikel in der Größe von 400 bis 700 nm während mit Silaffin-1A keine Fällung der Kieselsäure erfolgte. Durch Variation der Konzentration an Phosphationen bei Versuchen mit Silaffin-1A zeigte sich, dass Phosphat bei der Kieselsäurefällung ein limitierender Faktor ist. Daher wird von KRÖGER und SUMPER et al. vermutet, dass die Phosphatgruppen im natSil-1A als innere Quelle dieser Anionen für die Kieselsäurebildung in den Diatomeen dienen.

Eine ähnliche Abhängigkeit von Phosphatanionen fanden SUMPER et al. auch für lineare Polyamine, die aus der Kieselalge *Stephanopyxis turris* isoliert wurden [36]. Dabei stellten sie fest, dass die Größe der gebildeten kugelförmigen Silicatpartikel von der Phosphatkonzentration beeinflusst wird. So wurden bei niedrigen Phosphatkonzentrationen kleinere und bei hohen größere Silicatpartikel (zwischen 30 nm bis 700 nm) erhalten. Bei Verwendung von Pyrophosphat bildeten sich sogar Silicatpartikel bis zu einer Größe von 1000 nm Durchmesser. Die Größenverteilung der kugelförmigen Silicatpartikel ist dabei annähernd monodispers.

Neben den Phosphationen zeigen aber auch andere multivalentente Anionen wie beispielsweise DNA und Sulfat einen Einfluss auf die Kieselsäurekondensation [36]. Jedoch werden in Gegenwart dieser Anionen ganz andere Strukturen als die sphärischen Silicatpartikel erhalten.

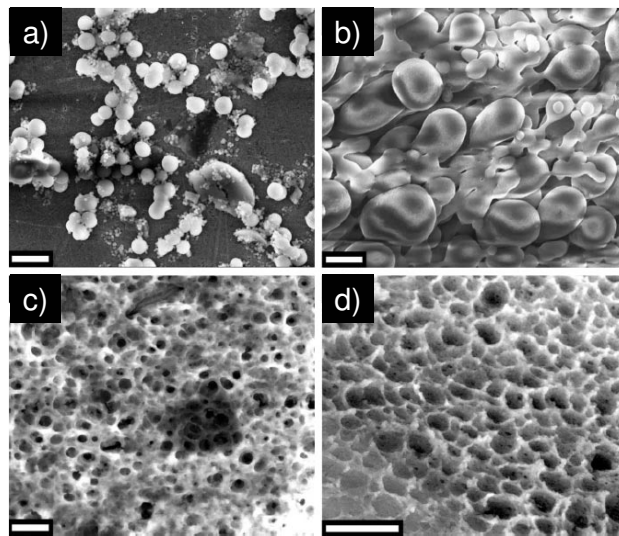
Die strukturdirigierende Wirkung der Silaffine als auch der Polyamine zusammen mit multivalenten Anionen auf die Kieselsäureabscheidung wird auf die Bildung von Aggregaten zurückgeführt [17, 36]. Diese Eigenschaft wird bei den nativen Silaffinen mit der zwitterionischen Struktur erklärt, während für die isolierten Polyamine ihre Amphiphilie als Begründung herangezogen wird.

Die isolierten Silaffine tpSil-1L, -2L, -1H, -2H und -3 aus der Kieselalge *Thalassiosira pseudonana* [34] als auch natSil-2 [15] fällen keine Kieselsäure aus. Jedoch konnte ein strukturdirigierender Einfluss dieser Polypeptide bei der Silicatbildung von Kieselsäure mit Polyaminen oder natSil-1A<sup>6</sup> festgestellt werden (Abb. 3-13). Außerdem ergab sich bei den Untersuchungen, dass je nach Konzentration der Silaffine natSil-2, tpSil-1L, -2L, -1H, -2H und -3 entweder ein aktivierender oder auch ein inhibierender Effekt auf die durch die Polyamine oder

---

<sup>6</sup> Dies wurde nur in Kombination mit natSil-2 untersucht.

natSil-1A induzierte Silicatabscheidung erfolgte. Dadurch regulieren die polyanionischen Polypeptide natSil-2, tpSil-1L, -2L, -1H, -2H und -3 die Geschwindigkeit der Kieselsäurefällung und durch die Ausbildung einer organischen Matrix über elektrostatische Wechselwirkungen mit den Polyaminen bzw. natSil-1A die Struktur der Diatomeenschalen.



**Abb. 3-13:** SEM-Aufnahmen von gefällter Kieselsäure mit a) natSil-2 mit 0,5 Einheiten/ $\mu\text{L}$ , natSil-1A mit 0,3 mM, b) natSil-2 mit 5,0 Einheiten/ $\mu\text{L}$ , natSil-1A mit 0,3 mM, c) natSil-2 mit 2,0 Einheiten/ $\mu\text{L}$ , natSil-1A mit 0,3 mM und d) natSil-2 mit 1,6 Einheiten/ $\mu\text{L}$ , natSil-1A mit 0,3 mM [15]. (Balken = 2  $\mu\text{m}$ )

### 3.2.4 Synthetische Polypeptide und Polyamine

Durch die ausführlichen Arbeiten von Sumper et al. wird offensichtlich, dass unterschiedliche Einflussgrößen wie pH-Wert oder die Zusammensetzung von Silaffinen und Polyaminen auf die Kieselsäurekondensation Einfluss nehmen (vgl. Abschnitt 3.2.3) [7, 12-15, 17, 18, 35, 36]. Jedoch zeigt es sich auch, dass eine systematische Untersuchung mit den aus Kieselalgen isolierten Silaffinen und Polyaminen nur schwer möglich ist. Gründe hierfür sind zum einen die aufwändige Isolierung dieser Verbindung und zum anderen die geringen Mengen, die dabei erhalten werden. Daher ist die Überprüfung des Einflusses der Konzentration auf die Kieselsäurekondensation sehr zeitaufwändig. Darüber hinaus kann die Wirkung des Molekulargewichtes der Polyamine oder einzelner funktioneller Gruppen in den Silaffinen

auf die Silicatabscheidung nicht systematisch untersucht werden. Deshalb wurden weniger komplexe und leicht zugängliche organische Verbindungen eingesetzt und ihre Wirkung auf die Kieselsäurekondensation untersucht.

Als einfachste Verbindungen wurden L-Aminosäuren wie beispielsweise Arginin und Lysin verwendet, die auch im Polypeptidrückgrad des Silaffins oder Silicateins zu finden sind [54, 55]. Dabei haben PERRY et al. festgestellt, dass die Wirkung der Aminosäuren auf die Kieselsäurekondensation von ihrem isoelektrischen Punkt und ihrer Hydrophobizität abhängen [54]. Hierzu verglichen sie die Größe der Silicatpartikel, die sich bei einem pH-Wert um 7 ohne bzw. in Gegenwart von Aminosäuren bildeten. Enthalten die Aminosäuren Hydroxid- oder hydrophobe Gruppen, so wurden kleinere Silicatpartikel erhalten, während bei stickstoffhaltigen Aminosäuren größere Silicatpartikel als bei der Abwesenheit von Aminosäuren auftraten. Diese Beobachtungen werden mit einem unterschiedlichen Aggregationsverhalten der Silicatpartikel erklärt. Beispielsweise werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Silicatpartikeln durch Amingruppen verstärkt und damit deren Aggregation und anschließende Kondensation erhöht.

Außer Aminosäuren und den natürlichen Proteinen Silicatein und Silaffin sowie den aus Diatomeen isolierten linearen Polyaminen wurden auch synthetische Polymere untersucht. Darunter finden sich Homopeptide<sup>7</sup> [54-63], Blockcopolypeptide [59], das R5-Protein (unmodifizierte Polypeptidrückgrad des Silaffins) [56-58, 63-66], hochverzweigtes Polyethylenimin (PEI) [20, 58, 67] und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) [58, 61, 63, 68-71].

Durch diese Untersuchungen wurden unterschiedliche Einflussfaktoren der Kieselsäurekondensation erkannt, die sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein können. Ähnlich wie bei dem Sol-Gel-Prozess wird ein Einfluss durch die Silicatkonzentration beobachtet [68, 70]. Auch die Prähydrolysezeit zeigt eine Wirkung, wenn ein Alkoxysilan (Bsp. TMOS, TEOS) verwendet wird [68, 70, 71]. Denn bevor die Makromoleküle zugesetzt werden, können sich bereits Kieselsäureoligomere bilden. Daher ergibt sich ein Einfluss sowohl auf die Partikelgröße als auch auf das Aggregationsverhalten [54, 55]. Des Weiteren wird ein „verbrückender Effekt“ postuliert, der einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße, dem Aggregationsverhalten und der Kettenlänge der Makromoleküle herstellt [54]. Erläutert wird diese anhand des Beispiels von Oligolysinketten (Polymerisationsgrad = 2 – 5),

---

<sup>7</sup> Besonders intensiv wurde das Poly-L-lysin untersucht.

die an mehrere Silicatpartikel adsorbieren können. Dadurch wird der Abstand zwischen diesen Partikeln kleiner, so dass daraus eine verstärkte intermolekulare Kondensation resultiert und sich somit größere Silicatpartikel ausbilden.

Die Adsorption der organischen Moleküle an die Silicatpartikel kann entweder durch elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen [54]. Deshalb ist nicht nur die Kettenlänge entscheidend, sondern auch welche Funktionalitäten die organischen Verbindungen tragen. Die reaktionsträgen Amidbindungen haben beispielsweise keine Wirkung auf die Kieselsäurekondensation, wie die Arbeiten von PERRY et al. am Beispiel von Glycin als auch Polyglycin zeigen [54]. Besonders gut hingegen können Amingruppen (z.B. in Poly-L-Lysin, Polyamine) an die Silicatoberfläche adsorbieren, weil sie als Basen von den Kieselsäure OH-Gruppen leicht ein Proton abstrahieren können [54, 55, 65, 71-73]. Dadurch tritt eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Silicatpartikeln und den Makromolekülen auf [20, 54, 55, 57, 60, 65, 69, 71, 72, 74]. Somit ist es nahe liegend, dass mehrfach positiv geladene Makromoleküle die Silicatabscheidung begünstigen und stark beeinflussen [54-61, 63, 65, 69, 72]. Nicht nur Amingruppen sondern auch Hydroxidgruppen zeigen eine Wirkung auf die Kieselsäurekondensation [56, 57, 72]. Jedoch wird durch diese Gruppen die Partikelgröße reduziert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Ausbildung einer dichten OH-Gruppenschicht der organischen Moleküle um die Silicateilchen [57]. Dadurch wird die Kondensation weiterer Kieselsäuremoleküle an diese Teilchen unterdrückt und es werden nur kleine Silicatpartikel erhalten.

Neben dem Einfluss auf das Aggregationsverhalten der Silicatpartikel wird auch ein strukturdirigierender Effekt der organischen Komponenten postuliert [9, 54, 55, 57, 60-63, 65, 71, 75, 76]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die organischen Verbindungen durch Selbstaggregation oder durch ihre Sekundärstruktur als Template bzw. als SDA fungieren können.

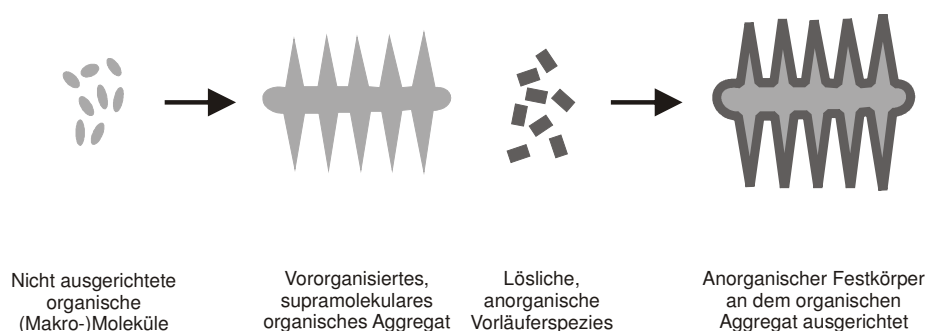
Bei bestimmten Makromolekülen wie den Polyaminen oder dem Poly-L-lysin wurde beobachtet, dass für den Einfluss auf die Struktur der Silicate ebenfalls mehrwertigen Anionen wie Phosphat oder Sulfat benötigt werden [17, 36, 63, 69, 71, 77]. Bei Anwesenheit von nur monovalenten Anionen (z.B. Chlorid oder Acetat) ergab sich keine Wirkung auf die Bildung der Silicatstruktur durch diese organischen Verbindungen [17, 36, 63, 69, 71]. Somit liegen hier sehr komplexe Wechselwirkungen

vor, die noch eingehender untersucht werden müssen, um ein besseres Verständnis für die Biomineralisation zu erhalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die organischen Verbindungen in der Lage sind das Aggregationsverhalten der Silicatpartikel zu beeinflussen und / oder als SDA fungieren kann. Dabei scheinen Verbindungen, die Hydroxid- und / oder Amingruppen als auch positive Ladungen tragen, besonders gut die Silicatabscheidung beeinflussen zu können. Dies wird auf die Adsorptionsfähigkeit dieser organischen Materialien und damit einhergehend auf die Aggregation der Silicatspezies zurückgeführt. Für strukturdirigierende Effekte werden vor allem die Fähigkeit von Polymeren zur Selbstaggregation als auch das Vorliegen von Sekundärstrukturen bei Polypeptiden genannt. Mit diesen erhaltenen Ergebnissen ist es möglich erste mechanistische Vorstellungen zu entwickeln, die in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden sollen.

### 3.2.5 Formgebung durch Template

Der mechanistische Vorschlag von PATWARDHAN et al., um die Biomineralisation zu erklären, beruht auf der Idee, dass die organischen Verbindungen als Template fungieren können (vgl. Abb. 3-14) [60]. Dabei spielt die Fähigkeit von Polymeren, Aggregate auszubilden, eine wichtige Rolle. In den SDVs lagern sich nach dieser Vorstellung zunächst die organischen (Makro-)Moleküle zu entsprechenden Aggregaten zusammen. Erst anschließend wird die Kieselsäure aus einer Vorläuferspezies freigesetzt oder in die Organelle transportiert. Dort erfolgt dann die Abscheidung des Silicates an dem vororganisierten, supramolekularen organischen Aggregat.



**Abb. 3-14:** Templatmechanismus: Zuerst bildet sich ein supramolekulares organisches Aggregat aus, an dem sich das Silicat abscheidet.

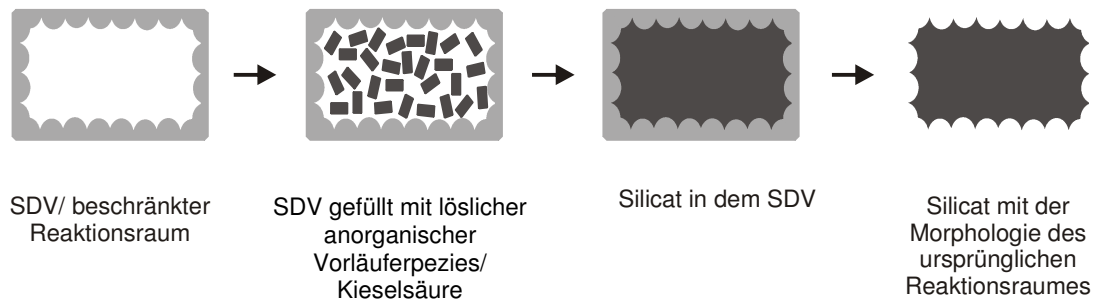


Bei diesem Mechanismus wird davon ausgegangen, dass sich erst das organische Aggregat ausrichtet bevor eine Interaktion mit der Kieselsäure erfolgt. Allerdings nicht geklärt wird, wie die Kieselsäure aus der Vorläuferspezies in den SDVs freigesetzt oder wie der richtige Zeitpunkt des Transportes der Kieselsäure in die Zelle erkannt wird. Sollte eine Vorläuferspezies der Kieselsäure in den SDVs vorliegen, so müsste sich die Umgebung in den SDVs ändern, um die Kieselsäure freizusetzen. Erfolgt das Einschleusen der Kieselsäure erst nachdem das Aggregat vollständig ausgebildet ist, müsste ein Botenstoff die Fertigstellung des Aggregates erkennen und signalisieren. Folglich müssten entweder dieser Botenstoff oder die Vorläuferspezies der Kieselsäure aus den Diatomeen isoliert werden, damit dieser mechanistische Vorschlag gestützt wird. Jedoch ist bis heute noch nicht geklärt, wie der Transport der Kieselsäure in den SDVs erfolgt und wie eine entsprechend hohe Aufkonzentrierung dieser in den SDVs möglich ist, ohne dass eine vorherige Ausfällung stattfindet [3, 38, 78, 79].

### 3.2.6 Formgebung in einem beschränkten Reaktionsraum

Ein anderer Ansatz die Bildung der Valven in den SDVs zu erklären, wird von HECKY et al. vertreten (vgl. Abb. 3-15) [10]. Bei diesem vorgeschlagenen Mechanismus wird das SDV als beschränkter Reaktionsraum angesehen. Gleichzeitig wird die Membran als Templat betrachtet, an der die Strukturierung der Diatomeenschalen erfolgt. Da die Silicalemma aus Proteinen aufgebaut ist, die durch die Erbanlagen bestimmt werden, könnte auch die Vielfältigkeit der Kieselalgenvalven erklärt werden. Ein weiterer Punkt, der für diesen Mechanismus spricht, ist, dass nicht nur in Kieselalgen, sondern auch in anderen eukaryotischen Einzellern SDVs gefunden wurden (vgl. Kap. 3.1.2). Jedoch wurde beobachtet, dass die SDVs nicht vollständig mit dem anorganischen Festkörper ausgefüllt sind [21]. Sollte allerdings dieser Ansatz für die Biomineralisation von Kieselsäure zutreffend, so müsste das SDV, also der beschränkte Reaktionsraum, vollständig mit Silicat gefüllt sein. Außerdem dürfte kein Freiraum zwischen der Silicalemma und der Diatomeenschale beobachtet werden, was jedoch der Fall war. Damit dient die SDV-Membran nicht als strukturdirigierendes Templat. Dies wird durch eine weitere Beobachtung bestätigt, die bei der Untersuchung der Valven des gleichen Clones der Kieselalge *Thalassiosira bulbosa* gemacht wurde. Sollte die Strukturierung der Diatomeenschalen über die Silicalemma erfolgen, so müssten aufgrund genetischer

Faktoren bzw. des Vorliegens gleicher Proteine in dieser Membran zumindest sehr ähnliche Strukturen wachsen. Jedoch wurden völlig unterschiedliche Valvenstrukturen für die gleichen Clone gefunden. Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass diese mechanistische Vorstellung ungeeignet scheint, die Biomineralisation zu beschreiben.



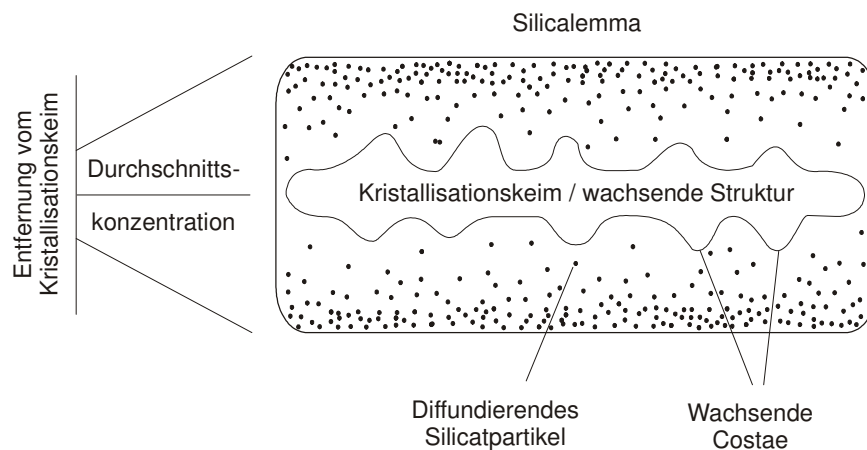
**Abb. 3-15:** Mechanismus des beschränkten Reaktionsraumes: Nach Bildung des SDV wird die anorganische Vorläuferspezies bzw. die Kieselsäure in dieses transportiert. Durch Kondensation wird das SDV vollständig mit dem Silicat ausgefüllt. Anschließend wird das Silicat aus dem SDV ausgeschleust, wobei es die Morphologie des ursprünglichen Reaktionsraumes trägt.

### 3.2.7 Der Mechanismus nach Gordon und Drum

Eine andere mechanistische Vorstellung die Biomineralisation von Silicaten zu erklären, wurde von GORDON und DRUM vorgestellt [21]. Ihr Ansatz geht auf die von SCHULTZ im Jahre 1863 postulierte Hypothese zurück, dass die Strukturierung der Exoskelette von Diatomeen hauptsächlich auf physikalisch-chemische Prozesse zurückzuführen sein könnte. GORDON und DRUM führen diese Idee jedoch weiter aus. Ihrem Modell nach kann das Wachstum der Kieselalgenschalen auf einen diffusionslimitierten Fällungsprozess zurückgeführt werden. Dafür machen sie folgende Annahmen. Innerhalb des SDV ist zu Beginn des Fällungsprozesses die Konzentration an Silicatpartikeln überall gleich hoch und es kommt kaum zu Wechselwirkungen zwischen diesen Partikeln. Außerdem liegt ein linearer oder kreisförmiger Kristallisationskeim<sup>8</sup> in dem SDV vor (Abb. 3-16). An diesem und nicht an der Silicalemma scheiden sich die diffundierenden Silicatpartikel bevorzugt ab. Durch die

<sup>8</sup> Die Form des Kristallisationskeimes hängt davon ab, ob sich eine *Pennales* oder *Centrales* bildet

BROWNSCHE BEWEGUNG kommt es innerhalb des SDV zu Konzentrationschwankungen. Dadurch ergeben sich einige Regionen in der Nähe des Kristallisationskeimes, in denen keine Silicatpartikel vorkommen und somit auch kein Wachstum erfolgt. In anderen Bereichen mit einer höheren Silicatkonzentration hingegen erfolgt ein schnelleres Wachstum am Kristallisationskeim. An diesen Stellen entstehen die ersten Ansätze der Silicatverstreibungen, den so genannten Costea. Dadurch verringert sich die Silicatkonzentration in der Nähe des Kristallisationskeimes und es entsteht ein Konzentrationsgradient innerhalb der SDV zur Silicalemma. Jedoch stoßen die Costea als „Silicatauswüchse“ in Konzentrationsbereiche mit noch höherem Silicatanteil vor und das Wachstum an diesen Stellen wird beschleunigt.



**Abb. 3-16:** Schematische Darstellung der Ausfällung des Silicates in dem SDV einer *Pennales* [21]. Die diffundierenden Silicatpartikel scheiden sich am Kristallisationskeim ab. Durch die BROWNSche Bewegung kommt es zu Konzentrationsunterschieden, so dass nur an einigen Stellen die Costea anfangen zu wachsen. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient der vom Kristallisationskeim zur Silicalemma (Rechteck) zunimmt. Die Costeaansätze stoßen schneller in Regionen mit noch höherer Konzentration vor, so dass sich ihr Wachstum beschleunigt.

Damit kann das Wachstum aber nicht die Strukturierung der Exoskelette der Diatomeen erklärt werden. Hierfür muss noch eine weitere Annahme gemacht werden. Die Silicatpartikel auf der Oberfläche des Kristallisationskeimes bzw. der wachsenden Struktur können sich bewegen. Es kommt somit zu einer Oberflächendiffusion dieser Partikel, die auf einen Hydratations-Dehydratations-Mechanismus oder auf die Ausbildung bzw. dem Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen zurück-

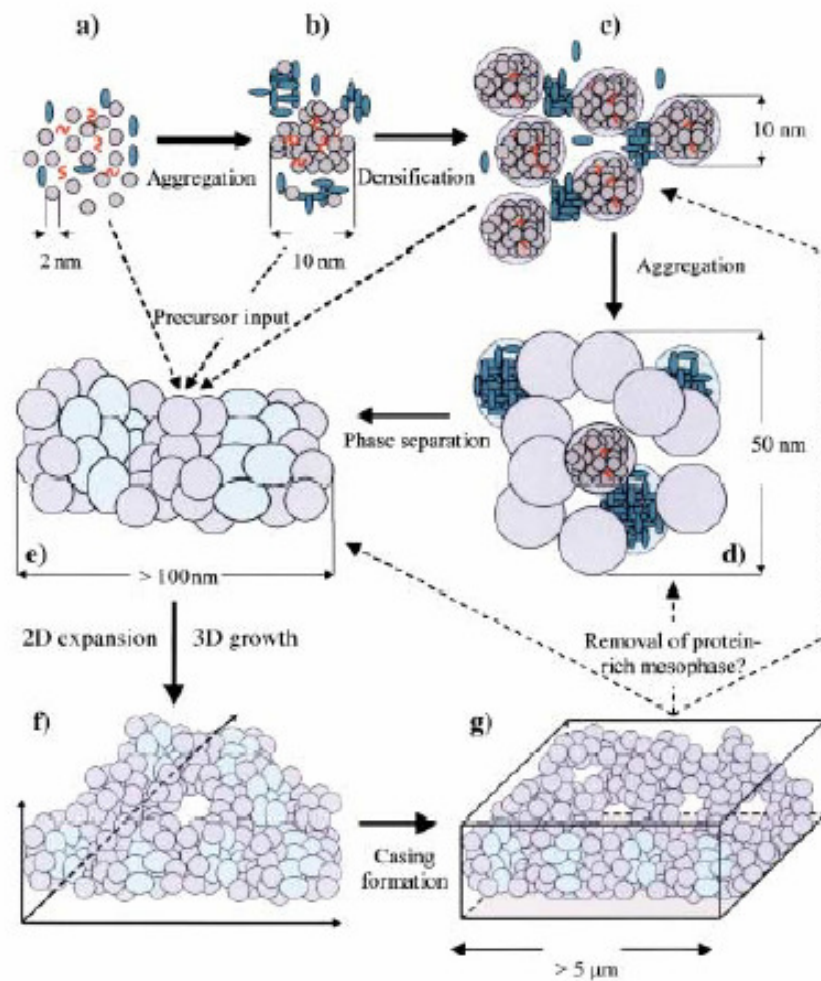
geführt werden kann. Dadurch werden eine gleichmäßige Strukturierung, Glättung der Oberflächen und die Porenbildung ermöglicht, wie mittels einer Monte-Carlo-Simulation nachgewiesen werden konnte.

Damit führen GORDON und DRUM die Bildung der Diatomeenschalen auf rein physikalisch-chemische Mechanismen zurück. Die Vielfalt der Strukturen begründen sie mit dem unterschiedlichen zeitlichen Ablauf, dem Umfang und der Rate dieser drei chemischen Prozesse.

Die mittels Monte-Carlo-Simulation erhaltenen Ergebnisse unterstützen das von GORDON und DRUM entwickelte Modell. Jedoch kann mit diesem vorgestellten Mechanismus nur schwer der unterschiedliche Abstand der Costea verschiedener Diatomeenarten erklärt werden, der um das 75-fache variieren kann. Außerdem kann mit diesem Ansatz für den Biomineralisationsprozess nicht die Festigkeit des Silicates der Diatomeenvalven nach der Zellteilung erklärt werden. Bei einem pH-Wert von ca. 5,5, der in den SDVs vorliegt, verläuft die Kondensation der Kieselsäure relativ langsam [43]. Darüber hinaus müsste man nach der Zeit, die für die Zellteilung benötigt wird, ein Kieselol erwarten. Daher ist es relativ unwahrscheinlich, dass der Biomineralisationsprozess auf einer rein diffusionslimitierten Fällung beruht.

### 3.2.8 Der Mechanismus nach Vrieling

Bei dem mechanistischen Vorschlag von Vrieling et al. werden zunächst die Silicatprecursoren in die SDVs transportiert (vgl. Abb. 3-17) [20]. Anschließend erfolgt eine schnelle Fällung der Kieselsäure durch die Silaffine und Polyamine. Dabei werden diese organischen Verbindungen vollständig in das Silicasol eingebaut. Andere langkettige Proteine treten mit den einzelnen Polyamin-Silaffin-Silicasolpartikeln in Wechselwirkung und bilden eine Mesophase aus. Dadurch werden die einzelnen Partikel räumlich dichter zusammengebracht und es erfolgt die Strukturierung, die von den artspezifischen Peptiden der Kieselalgen abhängig ist. Die Mesophase verfestigt sich durch weitere Kondensationsreaktionen der Silicatpartikel und wächst durch weitere Silicatprecursoren, die in die SDVs transportiert werden. Nachdem das Wachstum der Valve abgeschlossen ist, vermuten VRIELING et al., dass die nicht näher benannten langkettigen Proteine aus dieser im Zuge der Ausbildung der Valven-Schutzschicht entfernt werden. Dieses Modell ähnelt dem LCT-Mechanismus für mesoporöse Materialien und ist schematisch in Abb. 3-17 dargestellt.



**Abb. 3-17:** Der vorgeschlagene Mechanismus für die Biom mineralisation von VRIELING et al. [20]. a) Vorliegen kleiner Peptide und Polyamine (rote geschlängelte Strukturen), größere organische Verbindungen (grüne Ellipsen) und Silicatprecursor/ kleine Silicasolpartikel (graue Kugeln) in dem SDV. b) Schnelle Aggregation des Silicates und die vollständige Einkapselung der Silaffine und Polyamine c) Kondensation der Silicat-Silaffin-Polyamin-Aggregate zu größeren Silicatpartikeln (blaue Kreise) und Wechselwirkung mit den langkettigen Peptiden (Mesophasen-vorläufer). d) Weitere Zusammenlagerung und Strukturierung führt zu noch größeren Silica-Silica- und Silica-Peptid-Aggregaten (grünliche Ovale). e) Verfestigung und weiteres Wachstum der Mesophase-Partikel. f) Wachstum in zwei- und dreidimensionaler Richtung durch weitere nachgelieferte Peptide und Silicatprecursor ins SDV. g) Entfernung langkettiger Peptide.

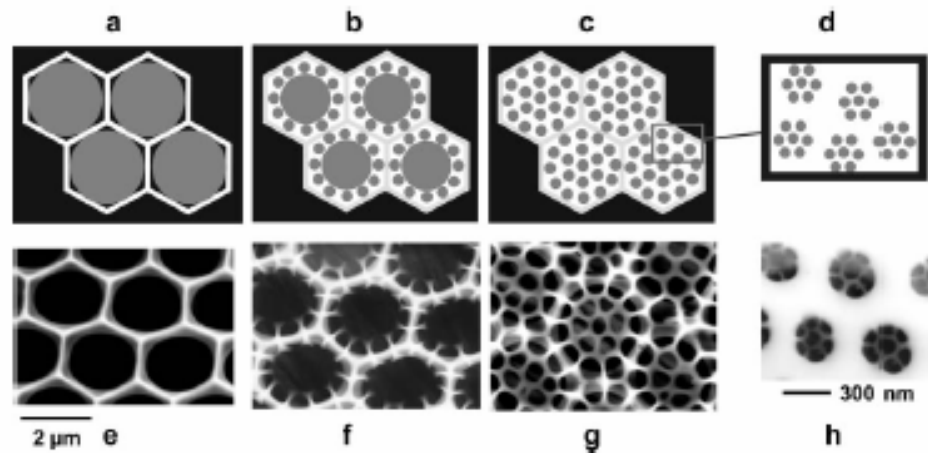
Bei diesem Mechanismus wird der Einfluss der aus Diatomeen isolierten Polyamine und Silaffine auf eine schnelle Fällung der Kieselsäure im Anfangsstadium beschränkt. Ein möglicher struktureller Einfluss dieser Verbindungen wird aufgrund ihrer Kettenlänge ausgeschlossen. Begründet wird dies mit Ultrakleinwinkel-Röntgenstreuungsuntersuchungen von Silicatstrukturen, die durch Umsetzen von Kieselsäure mit hochverzweigtem, hochmolekularem PEI ( $M_w = 200\,000\text{ g/mol}$ ;  $PG \sim 4650$ ) erhalten wurden. Allerdings zeigen die Arbeiten von KRÖGER und SUMPER das sowohl die Polyamine als auch die Silaffine eine strukturdirektierende Wirkung haben [7, 12-15, 17, 18, 33-36, 69]. Somit scheinen länger-kettige Proteine, wie sie VRIELING et al. postulieren, für einen Einfluss auf die Struktur nicht notwendig. Um diesen mechanistischen Vorschlag zu stützen, müssten daher die länger-kettigen Proteine nachgewiesen bzw. das Aggregationsverhalten der Silaffine und Polyamine näher untersucht werden.

### 3.2.9 Das Phasenseparations-Modell nach Sumper

Im Jahre 2002 entwickelte SUMPER ein Modell für die Biomineralisation von Kieselsäure in Diatomeen, die auf dem Prinzip einer Phasenseparation zurückgreift [19]. Bei diesem Ansatz werden die aus Kieselalgenschalen isolierten methylierten Polypropylenimine berücksichtigt, die amphiphile Eigenschaften aufweisen [36]. Sie sind in der Lage eine Emulsion von Mikrotröpfchen innerhalb des SDV auszubilden (vgl. Abb. 3-18) [19].

Zunächst lagern sich die Tröpfchen zu einer dicht gepackten Monoschicht in dem noch flachen SDV zusammen [19]. Dabei befindet sich in den Zwischenräumen eine wässrige Phase, in der die hydrophile Kieselsäure vorliegt. An der Grenzfläche zwischen den Polyamintröpfchen und der wässrigen Phase erfolgt die Kieselsäurekondensation, bei der eine honigwabenartige Struktur entsteht (s. Abb. 3-18 a). Bei der Kondensation wird auch ein Teil des Polyamins in das Silicat eingebaut. Dadurch werden die Mikrotröpfchen kleiner und am Rande bilden sich neue kleinere Tröpfchen (s. Abb. 3-18 b). An der Grenzfläche dieser Tröpfchen kommt es wieder zu einer Kieselsäureabscheidung und somit zu einer Verringerung des Polyamin-Anteils. Infolgedessen erfolgt eine vollständige Separation der organischen Mikrotropfen in Nanotröpfchen, an deren neuen Grenzflächen wieder Silicat abgeschieden wird (s. Abb. 3-18 c). Damit werden wieder Tröpfchen mit einer poly-

aminhaltigen Oberfläche kreierte, an der sich der oben beschriebene Prozess der Phasenseparation wiederholen kann (s. Abb. 3-18 d).



**Abb. 3-18:** Schematische Darstellung des Phasenseparations-Modells von SUMPER (a-d) verglichen mit SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Wachstumsphasen der Valven von *Coscinodiscus walesii* (e-h) [19]. a) Ausbildung einer dicht gepackten Monoschicht aus Tropfen mit einer polyaminhaltigen Oberfläche in dem SDV, an dem die Kieselsäureabscheidung erfolgt. b, c) Durch die Verringerung der Polyaminkonzentration findet eine Separation in kleinere Tropfen (ca. 300 nm) statt, an deren Grenzfläche die Kieselsäurekondensation fortschreitet. d) Die Dispersion der 300 nm Tropfen in 50 nm Tröpfchen führt zum Endstadium der Silicatabscheidung.

Diese angestellten Überlegungen scheinen durch die SEM-Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Wachstums der Diatomee *Coscinodiscus walesii* bestätigt zu werden (s. Abb. 3-18 e-h) [19]. Darüber hinaus lässt sich dieses Modell auch auf die Bildung anderer Diatomeenschalen der Gattung *Coscinodiscus* übertragen. Daher vermuten SUMPER und KRÖGER et al., dass dieser Mechanismus für viele Kieselalgen gültig ist, die eine hochgeordnete, honigwabenartige Struktur aufweisen und aus denen nur lineare Polyamine isoliert werden können [15]. Jedoch merkt SUMPER auch an, dass nur ein Teil des Valvenwachstums mit diesem Mechanismus beschrieben werden kann [19]. Seine Annahme, dass die Reaktion in einem statischen Raum erfolgt, ist eine Vereinfachung. Sie widerspricht der Beobachtung, dass die SDVs kontrolliert und schnell während des Valvenwachstums expandieren. Somit könnten viskoelastische Effekte auftreten, die auf den

dynamischen Prozess der Phasenseparation und damit auf die Strukturierung der Diatomeenschalen Einfluss nehmen. Darüber hinaus berücksichtigt dieses Modell nicht die von SUMPER et al. gemachten Beobachtungen, dass für die schnelle Silicatabscheidung in Gegenwart von Polyaminen polyvalente Anionen (z.B. Phosphat, Sulfat) benötigt werden. Sehr wahrscheinlich werden sie in der wässrigen Phase vorhanden sein, aber der genaue Einfluss wird in diesem Modell vernachlässigt und der gesamte Prozess auf die amphiphilen Eigenschaften der methylierten Polypropylenimine beschränkt. Deshalb müssen noch genauere Untersuchungen erfolgen, wie sich Polyamine in wässriger Lösung, mit und ohne Zusatz von Salzen, verhalten, um eine noch bessere Beschreibung des Biomineralisationsprozesses zu ermöglichen. Vielleicht kann dieses Modell dann so erweitert werden, dass es auch den Einfluss der Silaffine auf die Kieselsäurekondensation erklärt.

### 3.3 Copolymerisation und Terpolymerisation

#### 3.3.1 Die Copolymerisationsparameter

An den obigen Ausführungen wird deutlich, dass der Mechanismus der Biomineralisation von Silicaten noch nicht erklärt werden kann. Jedoch scheinen unterschiedliche organische Verbindungen, wie die Silaffine, an diesem Prozess beteiligt zu sein. Um den Einfluss solcher Verbindungen bzw. ihrer Funktionalitäten auf die Biomineralisation besser zu verstehen, sollen daher Polymere hergestellt werden. Hierfür bietet sich die freie radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren an und ermöglicht durch die Copolymerisation die Nachahmung des Silaffinpolypeptidrückgrates. Dadurch können unterschiedlich funktionalisierte Monomere in einem multifunktionellen Polymer vereinigt werden. Jedoch ist nicht sicher, welche Monomere für die Copolymerisation geeignet sind, um das Polymerrückrad aufzubauen. Entscheidend für die Eignung ist, dass alle Monomere mit in etwa gleicher Wahrscheinlichkeit in das Polymer eingebaut werden. Dann ist es möglich die Zusammensetzung des Polymers und damit die Anzahl der Funktionalitäten gezielt zu variieren.

Eine Methode um die Eignung der Monomere zu überprüfen, ist die Bestimmung der Copolymerisationsparameter  $r$ . Hierfür ist es notwendig, Copolymere aus verschiedenen Monomermischungsverhältnissen herzustellen und ihre Zu-



sammensetzung durch geeignete Analysemethoden (z.B.  $^1\text{H-NMR}$ ) zu ermitteln. Mit den erhaltenen Daten für die Copolymerisation zweier Monomere ist es möglich, nach bekannten Methoden wie beispielsweise *Finemann-Ross* [80, 81] oder *Kelen-Tüdös* ([82]; s. auch Anhang) die Copolymerisationsparameter  $r$  zu bestimmen. Diese geben das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau der Monomere in die Polymerkette wieder. Man erhält für jedes Monomer einen  $r$ -Parameter, wonach man folgende Fälle für die Copolymerisation unterscheiden kann:

$r_1 = 1$ und $r_2 = 1$	ideale statistische Copolymerisation
$r_1 \ll 1$ und $r_2 \ll 1$	bevorzugt alternierender Einbau der Monomere
$r_1 > 1$ und $r_2 < 1$	längere Sequenzen des Monomer 1 werden im Polymer gebildet
$r_1 \gg 1$ und $r_2 \gg 1$	es bilden sich lange Blocksequenzen beider Monomere aus; im Extremfall liegt ein Gemisch aus zwei Homopolymeren vor

Aus diesen Betrachtungen lässt sich ableiten, dass ein gleichmäßiger Einbau in die Polymerkette bei Copolymerisationsparametern um 1 erfolgt. Dann werden die Monomere ohne eine besondere Bevorzugung annähernd ideal statistisch copolymerisiert. Dies ist für den Aufbau eines multifunktionellen Polymerrückgrates erwünscht.

### 3.3.2 Die Terpolymerisation

Bei einer Terpolymerisation werden nicht nur zwei sondern drei Monomere miteinander copolymerisiert. Die Zusammensetzung der Terpolymere kann ebenfalls mittels bestimmter Analysemethoden wie  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt werden [83]. Außerdem ist es möglich die Zusammensetzung über die entsprechenden  $r$ -Parameter zu berechnen. Hierfür benötigt man die durch die Copolymerisation erhaltenen Copolymerisationsparameter. Durch die paarweise Kombination der drei Einzelmonomere ergibt sich, dass es sich um sechs  $r$ -Parameter handeln muss. Die Formel für die Berechnung der Zusammensetzung der Terpolymere ergibt sich aus den dazugehörigen Copolymerisationsgleichungen im stationären Zustand und lautet:

$$\begin{aligned}
 d[M_1] \div d[M_2] \div d[M_3] &= [M_1] \cdot \left[ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right] \cdot \left[ [M_1] + \frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right] \\
 &\div [M_2] \cdot \left[ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right] \cdot \left[ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right] \\
 &\div [M_3] \cdot \left[ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right] \cdot \left[ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_3]}{r_{32}} \right]
 \end{aligned}$$

Gl. 3-1

$d[M_1] \div d[M_2] \div d[M_3] = \text{Monomierzusammensetzung im Terpolymer}$

$[M_1] = \text{Anteil des Monomer 1 in der Monomerenmischung}$

$[M_2] = \text{Anteil des Monomer 2 in der Monomerenmischung}$

$[M_3] = \text{Anteil des Monomer 3 in der Monomerenmischung}$

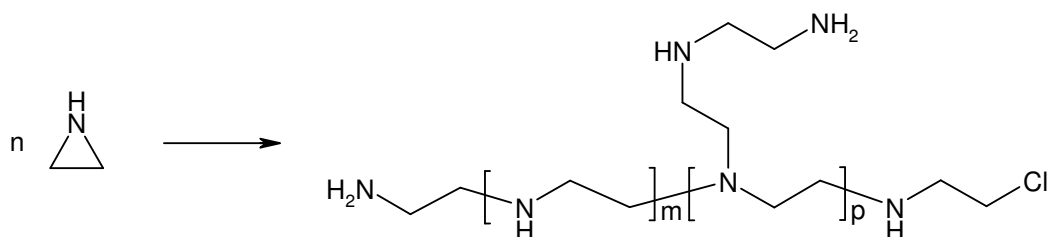
Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass keiner der einzusetzenden  $r$ -Parameter einen Wert von  $r = 0$  oder  $r = \infty$  haben darf. Sollte dies jedoch der Fall sein, werden keine sinnvollen Ergebnisse erhalten. Außerdem wäre dann kein gleichmäßiger Einbau der Monomere in das Polymer gewährleistet und man würde auch kein multifunktionelles Copolymer darstellen können.

Um die einzelnen  $r$ -Parameter zuordnen zu können, haben sie zwei Indexnummern. Die Kombination der beiden Zahlen ergibt, aus welcher Copolymerisation der  $r$ -Parameter stammt. Die erste Ziffer gibt dabei an, welchem Monomer es zugeordnet werden muss. Beispielsweise handelt es sich bei  $r_{12}$  um den  $r$ -Parameter von der Copolymerisation mit dem Monomer 1 und Monomer 2 und entspricht dem Wert, der dem Monomer 1 zugeordnet wird.

### 3.4 Die ringöffnende Polymerisation von 1,3-Oxazaverbindungen

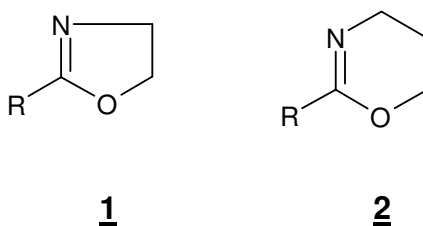
Aus den Kieselalgen wurden neben den Silaffinen auch Polyamine isoliert. Ein kommerziell erhältliches Polyamin ist verzweigtes PEI, das durch die ringöffnende Polymerisation von Aziridin und seinen Derivaten zugänglich ist (s. Abb. 3-19) [84]. Diese Reaktion wurde erstmals im Jahre 1938 von den I. G. Farben durchgeführt. Jedoch haben diese verzweigten PEI eine ganz andere Struktur als die von SUMPER und KRÖGER et al. isolierten Verbindungen. Hier handelt es sich, wie bereits oben

ausgeführt, um lineare niedermolekulare Polypropylenimine [8, 14, 18, 35, 36, 69, 76]. Um entsprechende Verbindungen zu erhalten, kann man daher nicht auf die aus der Aziridin-Polymerisation hergestellten PEIs zurückgreifen, sondern muss sie über eine andere geeignete Synthese darstellen.



**Abb. 3-19:** Ringöffnende Polymerisation von Aziridin zu verzweigtem PEI [84].

Für die Darstellung von linearen Polyaminen eignet sich die kationisch-ringöffnende Polymerisation (CROP) von 1,3-Oxaza-Verbindungen, die eine O-C-N-Bindung in ihrer cyclischen Struktur aufweisen [85]. Mehr als zehn Verbindungen dieser Art sind so polymerisiert oder copolymerisiert worden. Besonders intensiv wurden hiervon die cyclischen Iminoether Oxazolin **1** und 1,3-Oxazin **2** untersucht (s. Abb. 3-20) [84-89]. Die aus den Oxazolin **1** und 5,6-Dihydro-4*H*-oxazin **2a** hergestellten Polymere können durch anschließende Hydrolyse oder reduktive Methylierung in lineare Polyamine überführt werden, die den aus den Kieselalgen isolierten Verbindungen strukturell entsprechen [84, 85, 90-92].



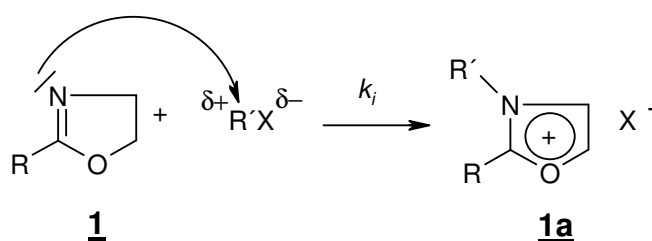
**Abb. 3-20:** Strukturformeln von Oxazolinen **1** und 1,3-Oxazinen **2**.

Die CROP von unsubstituierten und substituierten 2-Oxazolinen **1** wurde in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts etabliert [84, 85]. Als Initiatoren wurden Lewis-säuren und ihre Salze (Bsp.  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), starke protische Säuren und ihre Ester, Salze sowie Anhydride (Bsp.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ), Alkylhalogenide (Bsp.  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) und auch Elektronenakzeptor-Verbindungen (Bsp.

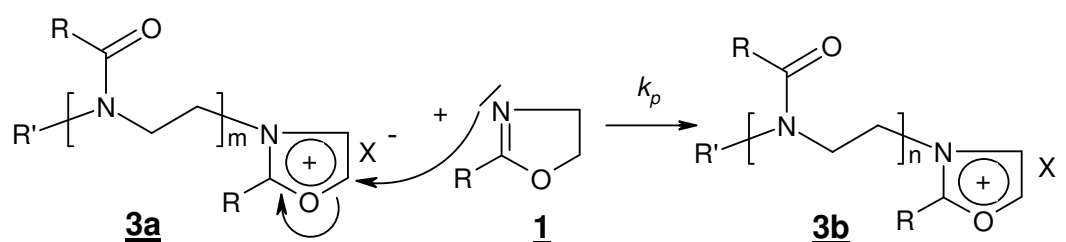
Tetracyanoethylen) eingesetzt. Dabei werden als Produkte Poly(*N*-formyl)ethylenimin ( $R = H$ ) oder Poly(*N*-acyl)ethylenimin ( $R = \text{alkyl}$ ) **3** erhalten.

Für die CROP von 1,3-Oxazaverbindungen wurden zwei in ihrem Wachstumsschritt unterschiedliche Mechanismen postuliert [84, 85]. Welcher der beiden Mechanismen vorliegt, hängt von der Nucleophilie des Initiators, dem Substituenten am Monomer ( $R$ ), dem Lösungsmittel und der Temperatur ab. In der Abb. 3-21 ist der Mechanismus dargestellt, dessen Wachstumsschritt einer  $S_N2$ -Ion-Dipol-Reaktion entspricht und bei dem eine kationisch propagierende Spezies auftritt.

Initiierung:



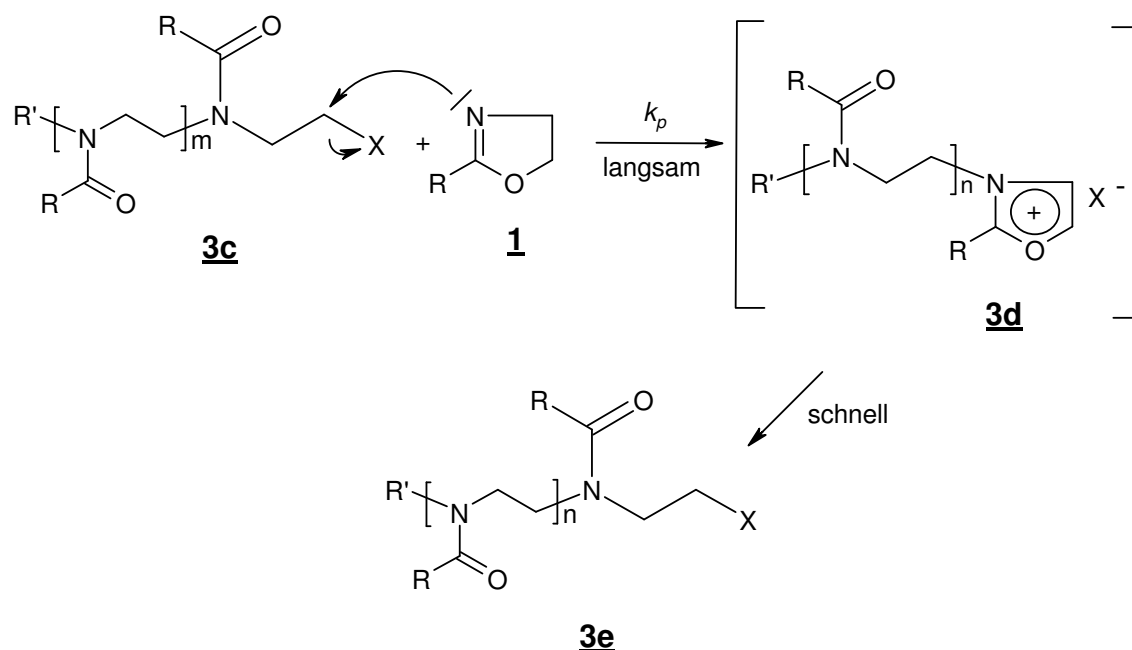
Wachstum:



**Abb. 3-21:** Mechanismus der CROP von Oxazolinen **1** zu Poly(*N*-formylethylenimin) ( $R = H$ ) oder Poly(*N*-acylethylenimine) ( $R = \text{organischer Rest}$ ) **3** [84, 85]. Bei dem Wachstumsschritt handelt es sich um eine  $S_N2$ -Ion-Dipol-Reaktion.

Im Initiierungsschritt greift das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Oxazolins **1** an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom des Initiators an. Dabei wird die kationische Spezies **1a** unter Austritt des Nucleophils  $X$  aus dem Initiator gebildet. Im Wachstumsschritt wird ein weiteres Monomer addiert. Auch hier greift das freie Elektronenpaar des Oxazolins **1** die kationische Spezies **3a** nucleophil an. Dadurch wird der Ring geöffnet und die Bindungselektronen zwischen dem Sauerstoff- und Kohlenstoffatom klappen unter Bildung der Carbonylverbindung **3b** um.

Wachstum:



**Abb. 3-22:** Kovalenter Wachstumschritt der CROP von Oxazolinen **1** zu Poly(*N*-formylethylenimin) (R = H) oder Poly(*N*-acylethylenimine) (R = organischer Rest) **3**. Bei dem Wachstumsschritt handelt es sich um eine Dipol-Dipol-S<sub>N</sub>2-Reaktion [85].

Im zweiten Mechanismus erfolgt die Wachstumsreaktion über eine Dipol-Dipol-S<sub>N</sub>2-Reaktion (s. Abb. 3-22) [85]. Die propagierende Spezies **3c** ist hier nicht positiv geladen, sondern trägt an einem Kohlenstoffatom das Nucleophil aus dem Initiator. Dieses positiv polarisierte Kohlenstoffatom wird durch das freie Elektronenpaar des Oxazolins **1** nucleophil angegriffen und das Monomer unter Austritt des Nucleophils X addiert. Die kationisch instabile Verbindung **3d** reagiert anschließend mit dem starken Nucleophil X unter Ringöffnung zu der Carbonylverbindung **3e**.

Einen Aufschluss über den vorliegenden Mechanismus bei der CROP von Oxazolinen **1** gibt die Bestimmung der Aktivierungsparameter [85]. Durch eine entsprechende Untersuchung konnte beispielsweise der Einfluss des Nucleophils auf die Polymerisation des Monomers 2-Methyl-2-oxazolin **1b** (R = Me) aufgezeigt werden. Ist das Nucleophil ein Chloridanion, so erfolgt der Wachstumsschritt über die Dipol-Dipol-S<sub>N</sub>2-Reaktion, während bei Bromid-, Iodid- oder Tosylatanionen die kationisch propagierende Spezies auftritt.

Neben der Erforschung des Einflusses des Nucleophils des Initiators auf die CROP von Oxazolinen **1** wurde auch die Abhängigkeit dieser CROP vom Substituenten am Monomer (R), vom Lösungsmittel und von der Temperatur untersucht. Entsprechende Experimente wurden auch für die CROP von 1,3-Oxazinen **2** durchgeführt [85, 86]. Dadurch wurde festgestellt, dass die Chemie dieser beiden Monomere sehr ähnlich ist und auch die gleichen Mechanismen auftreten. Die Initiierung der CROP von 1,3-Oxazinen **2** erfolgt ebenfalls mit den gleichen Initiatoren wie bei den Oxazolinen **1**. Die erhaltenen Präpolymere aus 1,3-Oxazinen **2** werden als Poly[(*N*-formyl)-*N*-propylenimin] (R = H) **4a** oder Poly[(*N*-acyl)-*N*-propylenimin] (R = organischer Rest) **4** bezeichnet.

Bei der CROP von 1,3-Oxazaverbindungen handelt es sich um eine lebende ionische Polymerisation [84-86, 93]. Damit einhergehen ist allerdings diese Polymerisation sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Deshalb muss unter Sauerstoff- und Wasserausschluss gearbeitet werden. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass die Edukte keine Funktionalitäten wie Amin- oder Hydroxidgruppen tragen. Auch dürfen über die Ausgangsstoffe keine Amine, Alkohole oder Wasser bei der CROP der 1,3-Oxazaverbindungen mit eingeschleppt werden, da sie ansonsten die Wachstumsreaktion abbrechen. Jedoch eignet sich diese Polymerisationstechnik hervorragend, um die aus den Diatomeen isolierten kurzkettigen Polyamine nachzuahmen. Zum einen erhält man über die CROP Präpolymere für die Darstellung von linearem und nicht verzweigten PEI und PPI. Zum anderen kann aufgrund des lebenden Charakters der CROP die Kettenlänge über das Monomer-Initiator-Verhältnis eingestellt und damit das Molekulargewicht der Polyamine wie gewünscht variiert werden. Außerdem können die Polyamine sowohl über den Initiator als auch über einen gezielten Abbruch endfunktionalisiert werden [84, 85, 89, 94-99]. Darüber hinaus wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist mit der CROP von 2-Oxazolinen **1** Graftpolymere herzustellen [85, 87, 88, 100-102]. Somit könnte über eine Propfpolymerisation an einem multifunktionellen Polymerrückgrat, der für die CROP geeignete Initiatorgruppen trägt, ein Modellpolymer zur Nachahmung von Silaffin hergestellt werden.

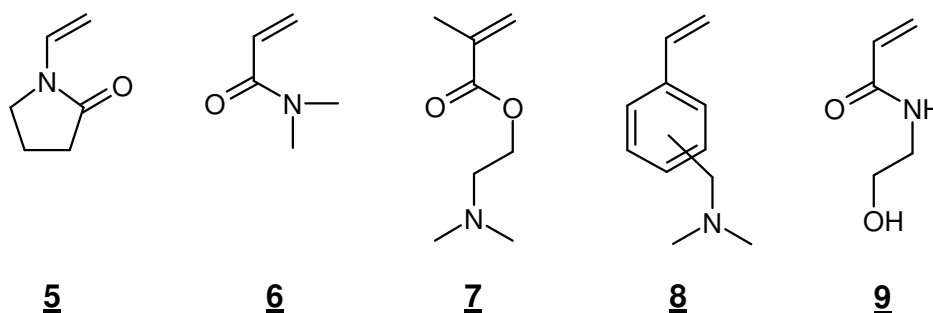
## 4. Polymere als Modellsysteme

### 4.1 Modellierung des Polymerrückgrats

#### 4.1.1 Monomerauswahl

In den Silaffinen findet man eine Reihe unterschiedlicher Funktionalitäten, die möglicherweise einen Einfluss auf die Kieselsäurekondensation zeigen können. Um systematisch den Einfluss der verschiedenen Funktionen zu untersuchen, ist es notwendig Modellverbindungen mit vergleichbaren Funktionalitäten herzustellen.

Eine Möglichkeit besteht darin, Monomere zu polymerisieren, die entsprechende Funktionalitäten bereits tragen. Vinylmonomere sind dabei von Vorteil, weil sie sich gut radikalisch polymerisieren lassen und leicht zugänglich sind. Somit sind aus synthetischer Sicht Modellpolymere mit den unterschiedlichsten Funktionalitäten einfach darstellbar. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die erhaltenen Polymere wasserlöslich sein sollen. Mit diesen Kriterien gelangt man zu einer Reihe an Monomeren, die für die Nachahmung der Silaffine geeignet erscheinen (Abb. 4-1).



**Abb. 4-1:** Liste ausgewählter Monomere (1-Vinylpyrrolidon (VP) **5**; *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) **6**; 2-[(*N,N*-Dimethyl)amino]ethylmethacrylat (DMAEMA) **7**; *N,N*-Dimethyl-(vinyl)benzylamin (VBA) **8**; (2-Hydroxy)-ethylacrylamid (HEAA) **9**).

Bei dem Monomer **5** handelt es sich um 1-Vinylpyrrolidon (VP), dessen gut wasserlösliches Homopolymer kommerziell erhältlich ist. Als Funktionalität trägt es eine Amidbindung, die man naturgemäß als häufigste Funktion im Polypeptid

Silaffin findet. Auch nur eine Amidbindung trägt *N,N*-Dimethylacrylamid **6** (DMAA), das sich gut frei radikalisch polymerisieren lässt und dessen Homopolymer ebenfalls gut wasserlöslich ist. Beide Monomere sind somit gegen einander austauschbar. VP **5** und DMAA **6** sollen die im Silaffin gefundenen Glycinbausteine, die nur die Amidbindung als Funktionalität aufweisen, im nachgeahmten Polymerückgrat darstellen.

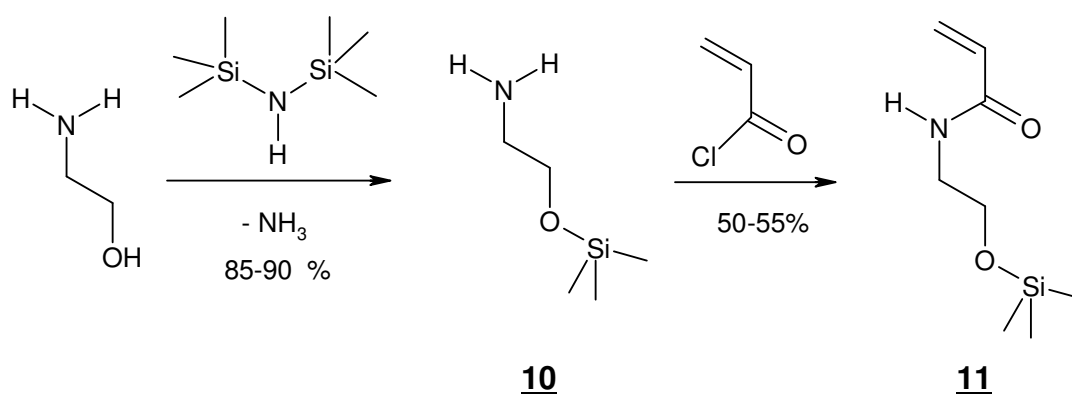
Neben den Amidbindungen im Silaffin findet man aber auch modifizierte Lysineinheiten. Die Modifizierung besteht unter anderem darin, dass sie am  $\epsilon$ -Stickstoffatom methyliert sind. Als Entsprechung kann das Monomer **7** 2-[(*N,N*-Dimethyl)amino]ethylmethacrylat (DMAEMA) angesehen werden. Auch hier zeigt das Homopolymer gute Wasserlöslichkeit und das Monomer kann gut frei radikalisch polymerisiert werden. Darüber hinaus ist bekannt, dass Aminverbindungen mit Kieselsäure interagieren können [43]. Dies liegt an den COLOUMBISCHEN Wechselwirkungen, die zwischen den negativ geladenen Silicatanionen und den leicht zu protonierenden Stickstoffverbindungen auftreten können. Deshalb sind DMAEMA **7** und *N,N*-Dimethyl-(vinyl)benzylamin (VBA) **8** aufgrund ihrer Aminfunktionalität für die Untersuchung der Kieselsäurekondensation attraktiv.

Im Silaffin findet man mit der Aminosäure Tyrosin auch eine aromatische Funktionalität. Die Implementierung dieser Funktionalität in die Modellsubstanz gelingt durch Polymerisation von VBA **8** (*N,N*-Dimethyl-(vinyl)benzylamin). Dieses Monomer besitzt darüber hinaus, die wichtige Aminfunktionalität als Seitengruppe am Ring. Allerdings ist dieses Monomer nicht gut frei radikalisch polymerisierbar. Außerdem ist das erhaltene Homopolymer schlecht wasserlöslich und zeigt erst in seiner Salzform Wasserlöslichkeit.

Im ersten Strukturvorschlag für Silaffin von SUMPER im Jahre 1999 findet man viele Hydroxidgruppen als eine weitere Funktionalität (vgl. Kap. 3.1.2, Abb. 3-4) [7]. Daher wurde als weiteres Monomer *N*-(2-Hydroxy)-ethylacrylamid **9** (HEAA) ausgewählt. Dieses Monomer enthält neben der Hydroxidgruppe auch eine Amidbindung, weshalb es besonders für die Nachahmung des Polypeptidrückgrates geeignet erscheint. Allerdings kann HEAA **9** nicht direkt polymerisiert werden, weil es dabei über die Hydroxidgruppe leicht zur Vernetzung kommt [103]. Deshalb muss die Hydroxidgruppe des Monomers **9** als Trimethylsilylgruppe geschützt werden.



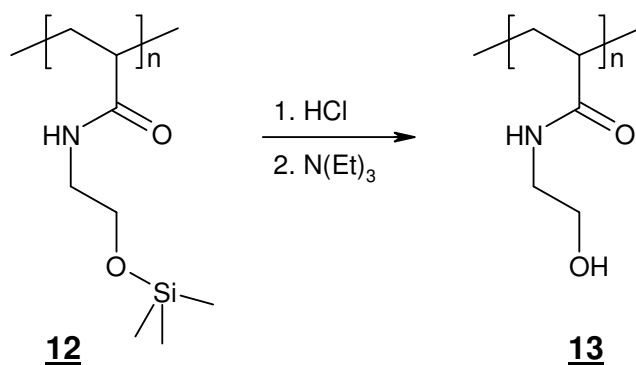
Die Darstellung des geschützten *N*-(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid (TSEA) **11** erfolgt über eine einfache zweistufige Synthese (Abb. 4-2) [103].



**Abb. 4-2:** Darstellung von *N*-(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid **11** über 2-Trimethylsiloxyethylamin **10** [103].

Zunächst wird 1-Amino-2-ethanol mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) umgesetzt, wodurch die Hydroxidgruppe als Trimethylsilylgruppe geschützt wird. Dabei erhält man Trimethylsiloxyethylamin **10** in einer Ausbeute zwischen 85-90 % und liegt damit über den Umsätzen von 65-70 %, die in der Literatur angegeben sind [103]. In der zweiten Stufe wird Trimethylsiloxyethylamin **10** mit Acrylsäurechlorid zum TSEA **11** umgesetzt. Die Ausbeute der zweiten Stufe liegt mit 50-55 % etwas niedriger als der in der Literatur angegebene Wert von 65 %.

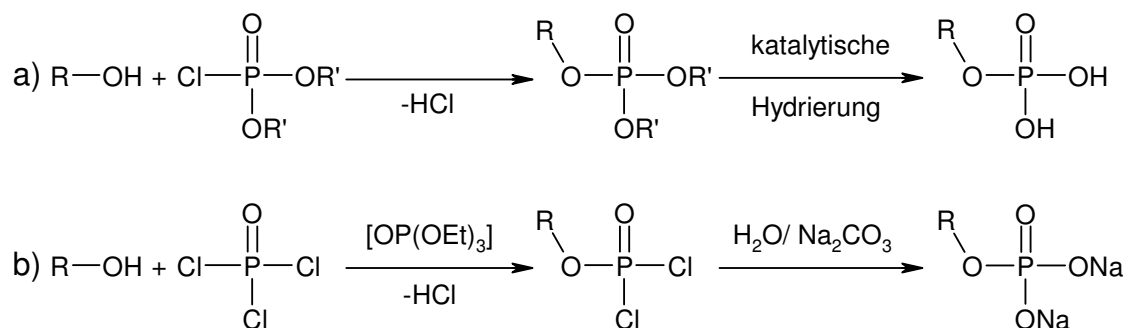
Das Monomer TSEA **11** lässt sich gut radikalisch polymerisieren und kann durch Zugabe von Salzsäure vollständig entschützt und somit in das Poly[(2-hydroxy)ethylacrylamid] (PHEAA) **13** überführt werden. Jedoch muss anschließend sofort eine Neutralisierung erfolgen, da ansonsten mit der Zeit eine säurekatalysierte Vernetzung über die Hydroxidgruppe erfolgt.



**Abb. 4-3:** Entschützung von Poly[N-(2-trimethylsiloxyethyl)acrylamid] (PTSEA) **12** zu PHEAA **13**.

Erst durch weiterführende Arbeiten von SUMPER wurde der Strukturvorschlag für das Silaffin (vgl. Kap. 1, Abb. 1-3) modifiziert und es wurde nachgewiesen, dass die Hydroxidgruppen phosphoryliert sind [17]. Hinsichtlich dieses Aspektes ist es sinnvoll, die Hydroxidgruppen in dem synthetisierten Polymer in Phosphatgruppen zu überführen und damit dem natürlichen Vorbild Silaffin näher zu kommen.

In der Literatur werden für die Phosphorylierung von Hydroxidgruppen unterschiedliche Möglichkeiten diskutiert [104-108]. Als geeignete Methoden um PHEAA **13** in die phosphorylierte Variante zu überführen, erscheinen die Phosphorylierung mit *Bis*-(2-Cyanoethyl)-diisopropylamidophosphit ( $i\text{-Pr}_2\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ), mit geschützten Phosphorsäurechloriden oder das Verfahren nach *Penczek* (s. Abb. 4-4). Somit sollte es möglich sein PHEAA **13** oder dessen Copolymere mit entsprechenden Phosphatgruppen zu funktionalisieren.



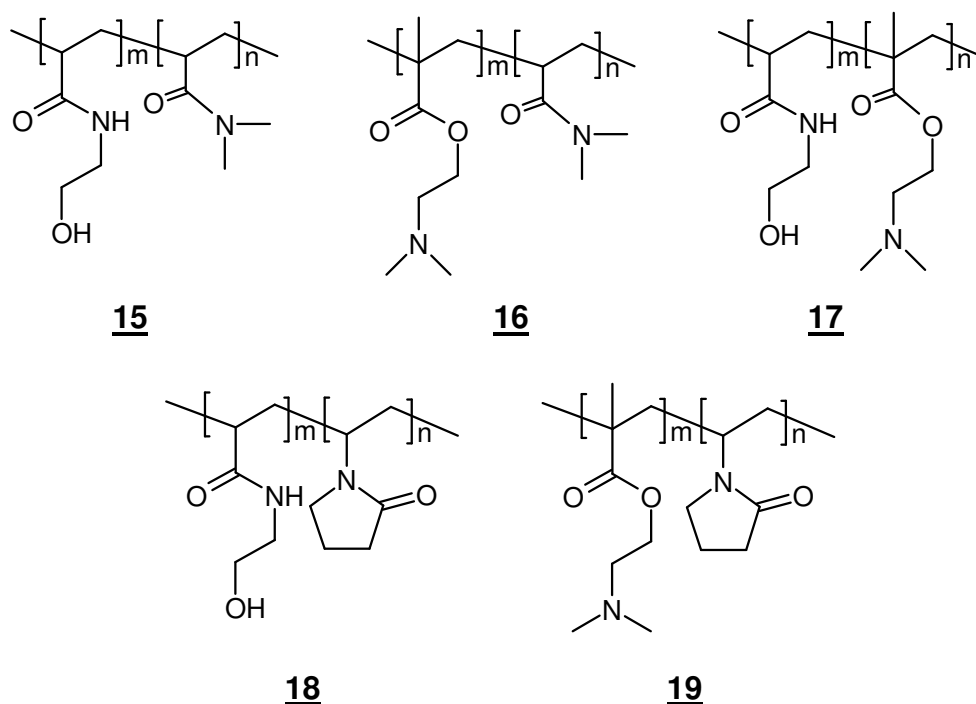
**Abb. 4-4:** Phosphorylierung einer Hydroxidgruppe einer organischen Verbindung a) durch Umsetzen mit einem geschützten Phosphorsäurechlorid [105, 107, 108] und b) nach dem Verfahren von *Penczek* [104, 105, 109].

Die Arbeiten von STONE et al. haben gezeigt, dass auch die Hydroxidgruppen die Silicatabscheidung beeinflussen (s. auch Abschnitt 3.2.4) [56, 57, 72]. Um die genaue Wirkung zu untersuchen, scheint es daher sinnvoll auch das nicht phosphorylierte PHEAA **13** in Experimenten zur Kieselsäurekondensation einzusetzen. Möglicherweise ergeben sich dadurch weitere Aufschlüsse zu dem Mechanismus der Biomineralisation.

Durch die Darstellung der Homopolymere könnten nun Untersuchungen zu dem Einfluss der unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf die Kieselsäurekondensation angestellt werden. So kann die Wirkung einer Funktion (Amid-, Histidin- oder tertiärer Amingruppe) aber auch die Kombination zweier Funktionen wie Hydroxid- und Amidgruppe im PHEAA **13** oder tertiäres Amin und aromatischer Funktionalität im Poly[(vinyl)benzylamin] (PVBA) **14** untersucht werden. Um die Variation der Funktionen zu erhöhen und deren gemeinsamen Einfluss in räumlicher Nähe zu betrachten, bietet es sich an, Copolymere herzustellen. Außerdem kann man so dem Ziel der Nachahmung des Silaffins durch die Darstellung eines multifunktionellen Polymers näher kommen. Deshalb soll im nächsten Abschnitt auf die Synthese von Copolymeren eingegangen werden.

#### 4.1.2 Copolymerisationen

Bei der Synthese des Homopolymers aus dem Monomer VBA **8** hat sich dieses als nur schlecht frei radikalisch polymerisierbar erwiesen. Damit ist es höchstwahrscheinlich auch ein schlechtes Comonomer. Deshalb wird VBA **8** nicht weiter bei den anschließenden Untersuchungen berücksichtigt. Somit schränkt sich die Anzahl der ausgewählten Monomere auf VP **5**, DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** ein. Dabei können VP **5** und DMAA **6**, wie bereits oben erwähnt, als äquivalente Monomere aufgrund ihrer gleichen funktionellen Gruppe behandelt werden. Beide besitzen nur eine Amidbindung und können als Funktionsanaloga zum Glycin angesehen werden. Damit ergeben sich zwei Wege multifunktionelle Copolymere aufzubauen, welche alle im Silaffin gefundenen Funktionalitäten (mit Ausnahme der Polyaminseitenketten) enthalten. Zum einen kann die Terpolymerisation von VP **5**, DMAEMA **7** und TSEA **11** und zum anderen die von DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** zu einem entsprechenden Polymer führen.



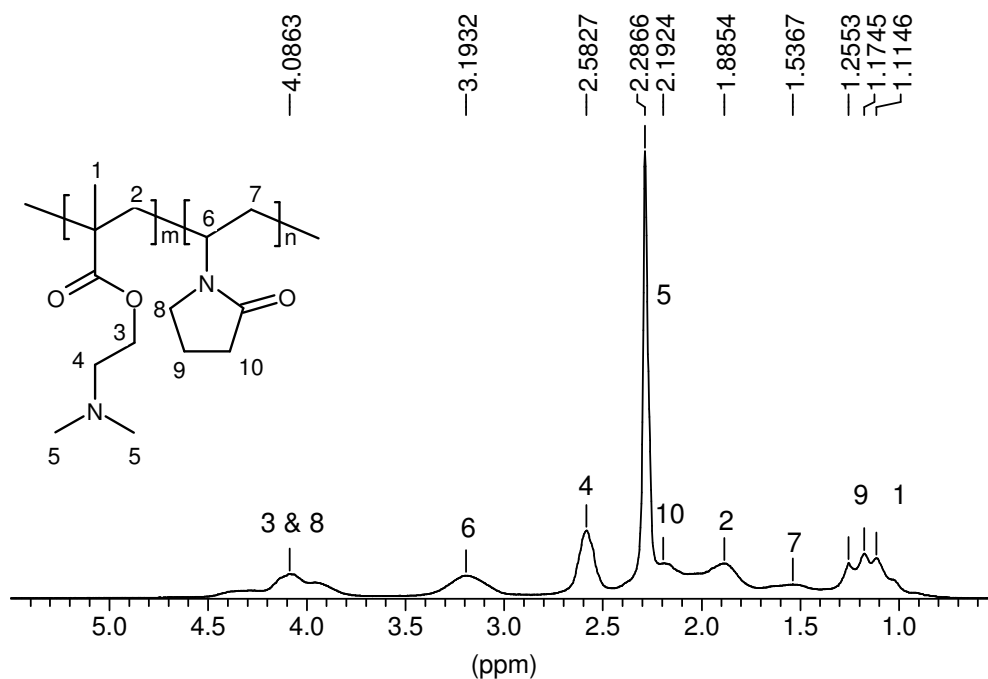
**Abb. 4-5:** PHEAA-*co*-PDMAA **15**; PDMAEMA-*co*-PDMAA **16**; PHEAA-*co*-PDMAEMA **17**; PHEAA-*co*-PVP **18**; PDMAEMA-*co*-PVP **19**.

Um die Eignung der oben aufgeführten Monomere zu überprüfen, müssen von fünf Comonomerenpaaren die Copolymerisationsparameter bestimmt werden (vgl. Abb. 4-5 und Abschnitt 4.1.3). Hierzu werden 1 molare Lösungen der Monomere in Toluol angesetzt, verschiedene Comonomerenmischungen hergestellt und mit AiBN als Initiator<sup>9</sup> bei 60°C frei radikalisch polymerisiert. Auch hier werden die Polymere mit dem Monomer TSEA **11** durch Zugabe von Salzsäure entschützt und das entsprechende Copolymer mit der Hydroxidfunktionalität erhalten.

Die Zusammensetzung der Copolymere wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Diese Methode ist allerdings nicht für das Copolymer Poly[2-((N,N-dimethylamino)ethylmethacrylat)-*co*-poly[1-vinylpyrrolidon] PDMAEMA-*co*-PVP **19** geeignet, wie an der Abb. 4-6 deutlich wird. Durch die Peakverbreiterung, die bei Polymeren auftritt, überschneiden sich die zur Bestimmung des Comonomerenverhältnis im Copolymer relevanten Signale. Dies geht sogar soweit, dass im gesamten Bereich zwischen 0,7 bis 4,5 ppm, in dem alle Protonen des Copolymers PDMAEMA-*co*-PVP **19** gemessen werden, das Signal nicht die Grundlinie erreicht.

<sup>9</sup> 1 mol% bezogen auf die Monomere

Deshalb kann keine sinnvolle Integration der Peaks vorgenommen werden, wodurch die Bestimmung der  $r$ -Parameter über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie unmöglich wird (vgl. Abb. 4-6).



**Abb. 4-6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers PDMAEMA-*co*-PVP **19** gelöst in deuteriertem Chloroform; Zusammensetzung Monomerenlösung: DMAEMA/VP = 1/9; c (Monomerenlösung in Toluol) = 1 mol/ L; T = 60°C; t = 2 h.

Jedoch kann man für das Comonomerensystem DMAEMA **7**/ VP **5** in der Literatur Copolymerisationsparameter finden, die über unterschiedliche Methoden wie potentiometrischer oder konduktometrischer Titration ermittelt wurden [110]. Die dort gewählten Reaktionsbedingungen unterscheiden sich allerdings teilweise zu den oben aufgeführten. DEBOUT et al. verwendeten für die frei radikalische Copolymerisation eine 0,6 molare Monomerlösung in Dioxan mit AIBN als Initiator bei einer Temperatur von 70°C und die Reaktionsdauer betrug zwei Stunden. Die von DEBOUT et al. ermittelten Werte für das Comonomerenpaar DMAEMA **7**/ VP **5** sind in der

Tab. 4-1 aufgelistet. In dieser Tabelle findet man auch die in der vorliegenden Arbeit über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmten  $r$ -Parameter für die anderen Copolymere<sup>10</sup>.

**Tab. 4-1:** Copolymerisationsparameter der Copolymere **16**, **19** bis **22** bestimmt nach FINEMAN-ROSS und KELEN-TÜDÖS.

System Monomer 1/ Monomer 2	FINEMAN-ROSS		KELEN-TÜDÖS	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
TSEA <b>11</b> / VP <b>5</b>	4,71 $\pm$ 3,65	0,15 $\pm$ 0,15	4,29 $\pm$ 3,71	0,04 $\pm$ 0,04
DMAEMA <b>7</b> / VP <b>5</b> <sup>1)</sup>	11,01 <sup>1)</sup>	0,67 <sup>1)</sup>	11,16 <sup>1)</sup>	0,69 <sup>1)</sup>
TSEA <b>11</b> / DMAA <b>6</b>	0,61 $\pm$ 0,24	1,02 $\pm$ 0,10	0,59 $\pm$ 0,17	0,96 $\pm$ 0,05
DMAEMA <b>7</b> / DMAA <b>6</b>	1,18 $\pm$ 0,20	0,49 $\pm$ 0,03	1,24 $\pm$ 0,20	0,54 $\pm$ 0,02
TSEA <b>11</b> / DMAEMA <b>7</b>	0,96 $\pm$ 0,08	0,94 $\pm$ 0,12	0,87 $\pm$ 0,07	0,91 $\pm$ 0,07

1) Werte nach DEBOUDT et al. [110]; Reaktionsbedingungen der frei radikalischen Polymerisation von DMAEMA **7** mit VP **5**: c (Monomerenlösung in Dioxan) = 0,6 mol/ L; T = 70°C; t = 2 h; AIBN als Initiator.

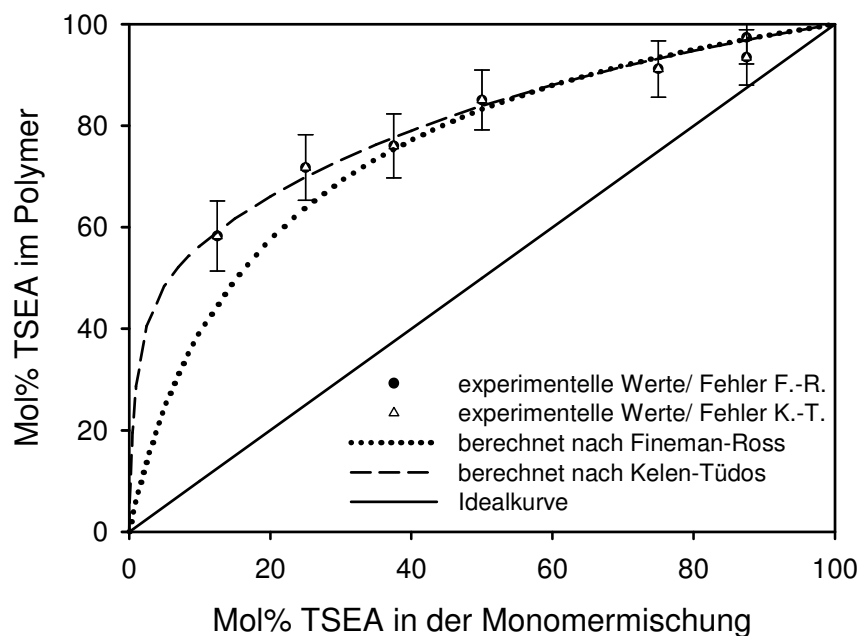
Vergleicht man die nach FINEMAN-ROSS (F.-R.) ermittelten  $r$ -Parameter mit denen nach KELEN-TÜDÖS (K.-T.), stellt man annähernd gleiche Werte für die Comonomerenpaare fest (vgl. Tab. 4-1). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Umsätze bei den Copolymerisationen sehr niedrig sind und meistens weit unter 30 % liegen. Daher ist der quasistationäre Zustand annähernd erfüllt, der einer der wichtigsten Voraussetzung für die Bestimmung nach den unterschiedlichen Methoden ist. Denn beide Verfahren leiten sich von der Copolymerisationsgleichung ab [80, 81, 103].

Die Abweichungen der  $r$ -Parameter, die sich nach den beiden unterschiedlichen Methoden F.-R. und K.-T ergeben, liegen innerhalb des ermittelten Fehlers für diese Werte (vgl. Tab. 4-1). Dieser bestimmte Fehler setzt sich aus mehreren Fehlern zusammen. Zum einen handelt es sich um experimentelle Fehler, wie beispielsweise Pipettier- oder Wägefehler, die sich auf die Zusammensetzung der Monomermischung auswirken. Dieser Fehler wird mit  $\pm 0,5 \%$  veranschlagt. Zum anderen

<sup>10</sup> Die gemessenen Daten sind im Kap. 7.3.3, Tab. 7-1 bis Tab. 7-4 und die Diagramme zur Bestimmung der  $r$ -Parameter im Kap. 8.2, Abb. 8-1 bis Abb. 8-8 aufgeführt.

ergeben sich auch Fehler bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere. Dieser Fehler ergibt sich durch die Auswertung über  $^1\text{H-NMR}$ , der sowohl gerätebedingt als auch durch das Setzen der Integrale bei der Auswertung beeinflusst werden kann. Daher ist es notwendig mehrere Versuchsreihen zur Copolymerisation durchzuführen und die erhaltenen Copolymere zu vermessen. Dadurch wird es möglich die Standardabweichung zu bestimmen. Da die Copolymerzusammensetzung für die fünf Copolymere unterschiedlich berechnet wird, variiert die ermittelte Standardabweichung zwischen 1,5 % bis 6,0 % und wirkt sich somit auch unterschiedlich stark auf die  $r$ -Parameter aus. Teilweise summiert sich dieser Fehler extrem auf, wie bei dem Comonomerenpaar TSEA **11**/ VP **5** (Tab. 4-1, erste Reihe).

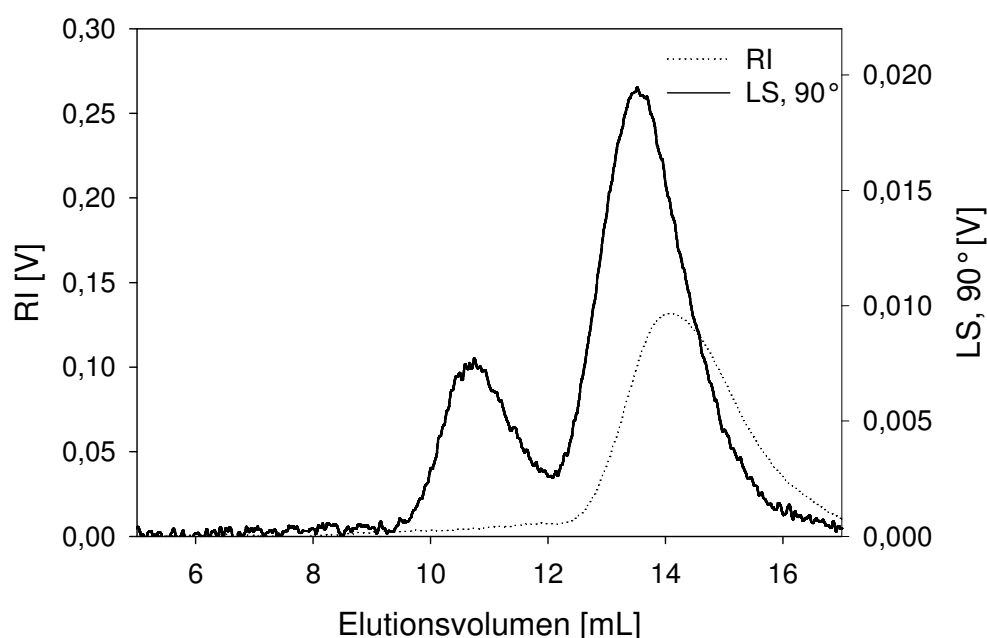
Die bestimmten  $r$ -Parameter des Copolymere Poly[*N*-(2-trimethylsiloxylethyl)-acrylamid]-*co*-poly[1-vinylpyrrolidon] (PTSEA-*co*-PVP) **20** liegen für das Comonomer VP **5** bei  $r_{\text{VP}} = 0,15$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{VP}} = 0,04$  (K.-T.), während man für TSEA **11** einen Wert von  $r_{\text{TSEA}} = 4,71$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{TSEA}} = 4,29$  (K.-T.) findet (Tab. 4-1, Reihe 1). Damit wird offensichtlich, dass in das Copolymer PTSEA-*co*-PVP **20** hauptsächlich das Monomer TSEA **11** eingebaut wird. Dieser Umstand wird auch durch das Copolymerisationsdiagramm von PTSEA-*co*-PVP **20** veranschaulicht (vgl. Abb. 4-7).



**Abb. 4-7:** Copolymerisationsdiagramme von PTSEA-*co*-PVP **20**.

Wie man an dem Copolymerisationsdiagramm von PTSEA-*co*-PVP **20** (Abb. 4-7) sieht, wird selbst bei geringen Anteilen von TSEA **11** in der Monomermischung hauptsächlich dieses eingebaut und man beobachtet eine starke Abweichung zur Idealkurve<sup>11</sup>. Bei einem Anteil von 20 % TSEA in der Monomermischung wird mit über 55 % dieses Monomer in das Copolymer eingebaut. Bei einer Monomermischung von 1 zu 1 findet man es sogar mit über 83 % im Copolymer. Daher ist ein statistischer Einbau der Monomere in ein multifunktionelles Polymer nicht gewährleistet.

Die in der Literatur gefundenen  $r$ -Werte für PDMAEMA-*co*-PVP **19** [110] liegen für DMAEMA **7** bei von  $r_{\text{DMAEMA}} = 11,01$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{DMAEMA}} = 11,16$  (K.-T.) und für VP **5** bei  $r_{\text{VP}} = 0,67$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{VP}} = 0,69$  (K.-T.) (Tab. 4-1, Reihe 2) [110]. Nach diesen Copolymerisationsparametern wird auch in das Copolymer PDMAEMA-*co*-PVP **19** kaum VP **5** eingebaut. Inwieweit sich der geringe Einbau eines Monomers auswirken kann, wird an dem GPC-Elutionsdiagramm von PDMAEMA-*co*-PVP **19** deutlich (Abb. 4-8). Durch den RI-Detektor wird eine monomodale und mit dem LS-Detektor eine bimodale Verteilung gemessen.



**Abb. 4-8:** GPC-Aufnahme von dem Copolymer (PDMAEMA-*co*-VP) **19** (Umsatz = 46,7 %; eingestelltes Monomerverhältnis DMAEMA:VP = 1:1).

<sup>11</sup> Beide  $r$ -Parameter haben den Wert 1.



Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass im Copolymer sehr unterschiedlich zusammengesetzte Polymerketten auftreten. Es könnten bei der Polymerisation DMAEMA-Homopolymerketten gebildet werden. Außerdem entstehen Polymerketten mit sehr langen Sequenzen des Monomers DMAEMA **7** (vgl. Kapitel 3.3.1). Dies würde blockartigen Copolymeren entsprechen (Abb. 4-9). Wenn sich die Lösungseigenschaften der beiden „Blöcke“ unterscheiden, kann es zu einer Aggregation mehrerer Polymerketten kommen. PDMAEMA **21** ist in DMF, dem Eluent bei der GPC, nur schlecht löslich, während PVP **22** in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich ist. Daher könnten sich entsprechende Aggregate aus dem Copolymer PDMAEMA-PVP **19** bilden oder es handelt sich um nicht vollständig gelöste PDMAEMA-Ketten. Diese Aggregate oder Polymerpartikel sind sehr groß und werden am oberen Ausschluss der GPC-Säulen<sup>12</sup> durch den LS-Detektor bei einem Elutionsvolumen von ca. 10 bis 12 mL (Abb. 4-8) gemessen, da solche Teilchen eine hohe Streukraft besitzen. Hingegen scheinen nur sehr wenige Aggregate oder nicht gelöste Schwebstoffe vorzuliegen, da man bei einem Elutionsvolumen zwischen 10 bis 12 mL mit dem RI-Detektor kein Signal beobachtet.



**Abb. 4-9:** Copolymer mit blockartiger Struktur.

Anhand dieser Ausführungen wird deutlich, dass VP **5** kein geeignetes Comonomer ist. Anders sieht dies für das Monomer DMAA **6** aus. Die  $r$ -Parameter für die Copolymerisation von DMAA **6** mit TSEA **11** bzw. DMAEMA **7** liegen um 1 bzw. unter 1, was auf einen annähernd statistischen Einbau schließen lässt. Diese Vermutung wird durch die Copolymerisationsdiagramme der Copolymere Poly[2-((*N,N*-dimethyl)amino)ethylmethacrylat]-*co*-poly[*N,N*-dimethylacrylamid] (PDMAEMA-*co*-PDMAA) **16** und Poly[*N*-(2-trimethylsiloxylethyl)acrylamid]-*co*-poly[*N,N*-dimethylacrylamid] (PTSEA-*co*-PDMAA) **23** unterstrichen (vgl. Abb. 4-10 und Abb. 4-11), auch wenn eine geringfügige Abweichung zu der Idealkurve in beiden Graphiken beobachtet wird

<sup>12</sup> Die obere Ausschlussgrenze der GPC-Säulen liegt bei 2 000 000 g/mol

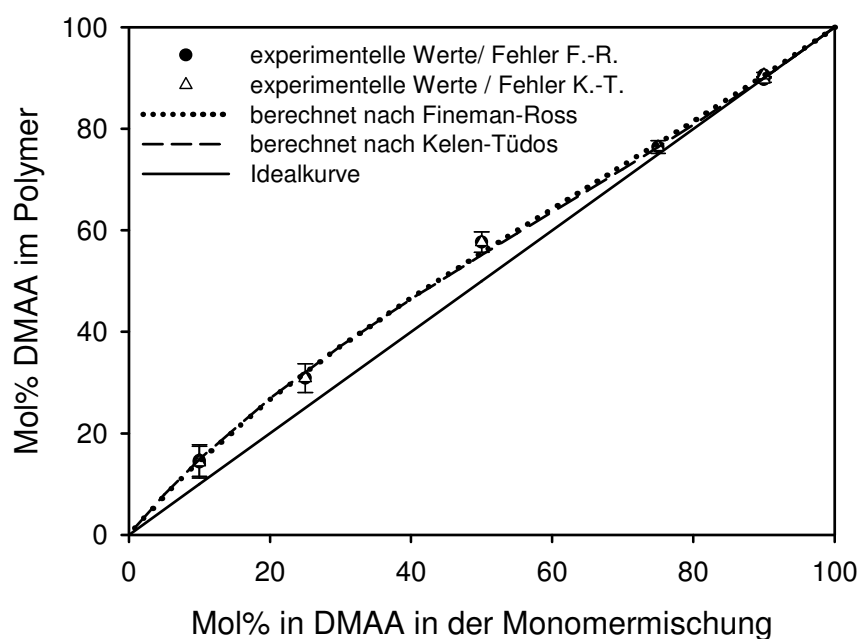


Abb. 4-10: Copolymerisationsdiagramme von PTSEA-co-PDMAA 23.

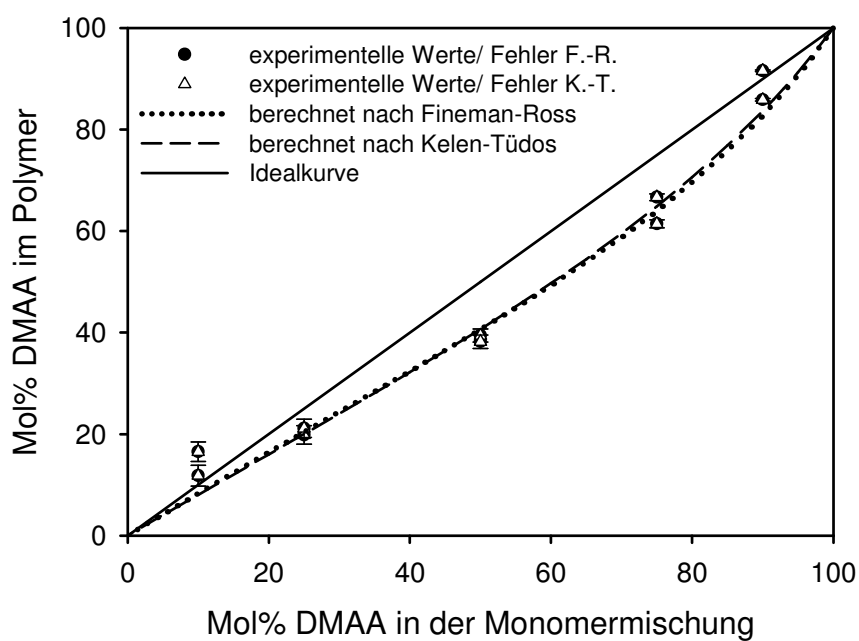
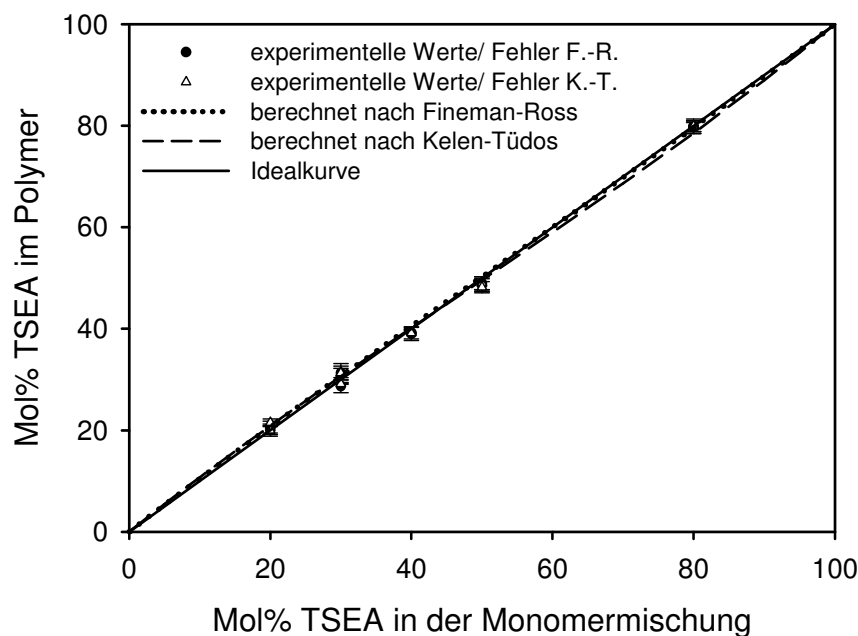


Abb. 4-11: Copolymerisationsdiagramme von PDMAEMA-co-PDMAA 16.

Bei dem Copolymersystem TSEA **11**/ DMAA **6** findet man bei einem DMAA-Anteil von über 80 % in der Monomerlösung einen annähernd idealen Verlauf (Abb. 4-10). Eine stärkere Abweichung von der Idealkurve ergibt sich erst, wenn der prozentuale Anteil von DMAA **6** unter 80 % sinkt. Dies liegt daran, dass TSEA **11** bevorzugt mit dem Radikal von DMAA **6** reagiert, während DMAA **6** keines favorisiert. Das spiegelt sich auch in den Copolymerisationsparametern wieder, die für DMAA **6** den Wert  $r_{\text{DMAA}} = 1,02$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{DMAA}} = 0,96$  (K.-T.) und für TSEA **11**  $r_{\text{TSEA}} = 0,61$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{TSEA}} = 0,59$  (K.-T.) betragen (Tab. 4-1, dritte Reihe). Daher liegt die aus den Copolymerisationsparametern berechnete Kurve oberhalb vom idealen Verlauf (Abb. 4-10).

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Comonomerenpaar DMAEMA **7**/ DMAA **6**. Jedoch ist hier die Abweichung nach unten von der Idealkurve ausgelenkt und etwas stärker ausgeprägt (Abb. 4-11). Grund hierfür ist, dass die Reaktion mit dem Radikal von DMAEMA **7** bei diesem Copolymersystem sowohl für DMAA **6** als auch DMAEMA **7** begünstigt ist. Auch dies kann man an den Copolymerisationsparameter von DMAA **6** ablesen. Die Werte betragen  $r_{\text{DMAA}} = 0,49$  und  $r_{\text{DMAEMA}} = 1,18$  nach FINEMAN-ROSS bzw.  $r_{\text{DMAA}} = 0,54$  und bzw.  $r_{\text{DMAEMA}} = 1,24$  nach KELEN-TÜDÖS (Tab. 4-1, vierte Reihe).



**Abb. 4-12:** Copolymerisationsdiagramme von PTSEA-co-PDMAEMA **24**.

Einen fast idealen Kurvenverlauf beobachtet man für die Bildung des Copolymers Poly[*N*-(2-trimethylsiloxyethyl)acrylamid]-*co*-poly[2-((*N,N*-dimethyl)-amino)ethylmethacrylat] (PTSEA-*co*-PDMAEMA) **24** (Abb. 4-12). Bei diesem Copolymersystem liegen die *r*-Parameter so dicht bei eins, dass kaum eine Abweichung beobachtet wird. Für TSEA **11** findet man  $r_{\text{TSEA}} = 0,96$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{TSEA}} = 0,87$  (K.-T.), während sich für DMAEMA **7** die Werte  $r_{\text{DMAEMA}} = 0,94$  (F.-R.) bzw.  $r_{\text{DMAEMA}} = 0,91$  (K.-T.) aus den experimentell ermittelten Daten ergeben (Tab. 4-1, fünfte Reihe). Daher kann man hier aber auch bei den Copolymeren PDMAEMA-*co*-PDMAA **16** und PTSEA-*co*-PDMAA **23** von einem annähernd statistischen Einbau der Monomere in die Polymerkette ausgehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass VP **5** kein verwendbares Monomer für den Aufbau eines multifunktionellen Polymers zur Nachahmung des Polypeptidrückgrates des Silaffins ist. Hingegen scheinen DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** für diesen Zweck geeignet zu sein, wie die obigen Untersuchungen gezeigt haben. Deshalb sollen diese Monomere für die Darstellung von Terpolymeren eingesetzt werden.

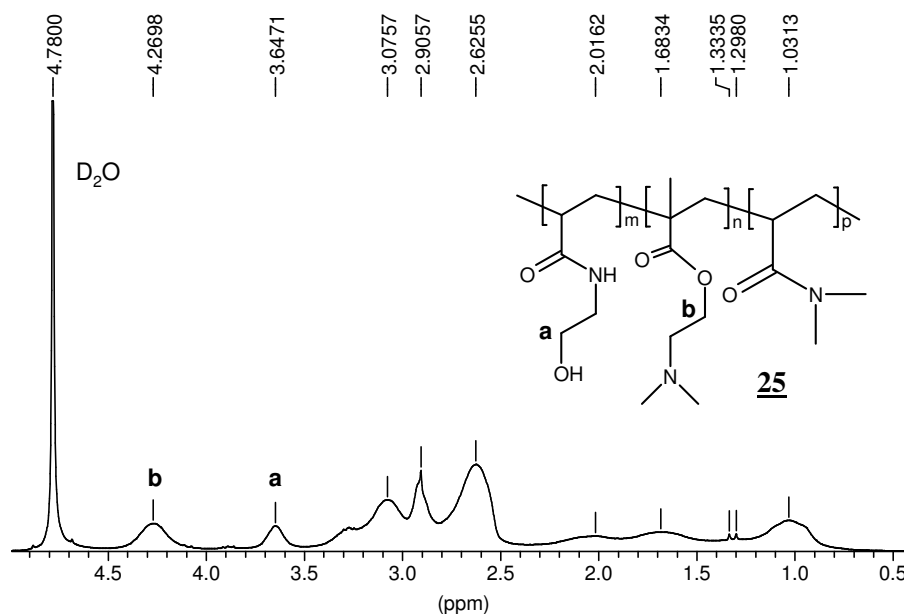
#### 4.1.3 Die Darstellung von Terpolymeren

Durch die Bestimmungen der Copolymerisationsparameter haben sich TSEA **11**, DMAA **6** und DMAEMA **7** als geeignete Monomere für die Darstellung eines multifunktionellen Polymers herausgestellt. Mit diesen drei Verbindungen können fast alle entsprechenden funktionellen Gruppen, die im Silaffin vorliegen, in ein Terpolymer eingeführt werden. Die Copolymerisationsparameter lassen vermuten, dass alle drei Monomere annähernd gleichmäßig und ohne Bevorzugung in das Terpolymer **25** eingebaut werden. Um dies zu überprüfen werden die drei Monomere frei radikalisch polymerisiert. Wie bei der Copolymerisation (vgl. Abschnitt 4.1.2) werden 1 molare Lösungen der Monomere in Toluol angesetzt und verschiedene Monomerenmischungen hergestellt. Als Initiator wird AIBN verwendet<sup>13</sup> und die frei radikalische Polymerisation bei 60°C durchgeführt. Um TSEA **11** in HEAA **9** zu überführen, wird die Trimethylsilyl-Schutzgruppe mit Salzsäure abgespalten. Durch die Neutralisation mit Triethylamin wird auch hier eine Vernetzung über die Hydroxidgruppe vermieden [103]. Wie bei der Copolymerisation wird die

---

<sup>13</sup> 1 mol% bezogen auf die Monomere

Zusammensetzung der Terpolymere **25** über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 4-13 gezeigt.



**Abb. 4-13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Terpolymers **25** (Umsatz = 8,2 %; eingestelltes Monomerenverhältnis TSEA:DMAEMA:DAA = 1:1:1; Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ ).

In diesem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann man bestimmte Protonensignale den einzelnen Monomeren zuordnen. Im Bereich zwischen 4,5 bis 4,0 ppm tritt ein Peak auf, der zwei Protonen von DMAEMA **7** (Abb. 4-13, b) zugeordnet werden kann. Für HEAA **9** beobachtet man zwei Protonen im Bereich von 3,99 bis 3,55 ppm (Abb. 4-13, a). Alle anderen Protonensignale liegen unterhalb 3,55 ppm. Über ein Gleichungssystem und die Bestimmung der Integrale in den entsprechenden Verschiebungsbereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lässt sich die Zusammensetzung der Terpolymere **25** ermitteln (s. Kap. 8.3).

Neben diesen experimentell bestimmten Werten kann man über die Copolymerisationsparameter auch die zu erwartende Zusammensetzung berechnen (vgl. Kap. 3.3.2, Gl. 3-1). Die entsprechenden Werte sind in der Tab. 4-2 aufgeführt.

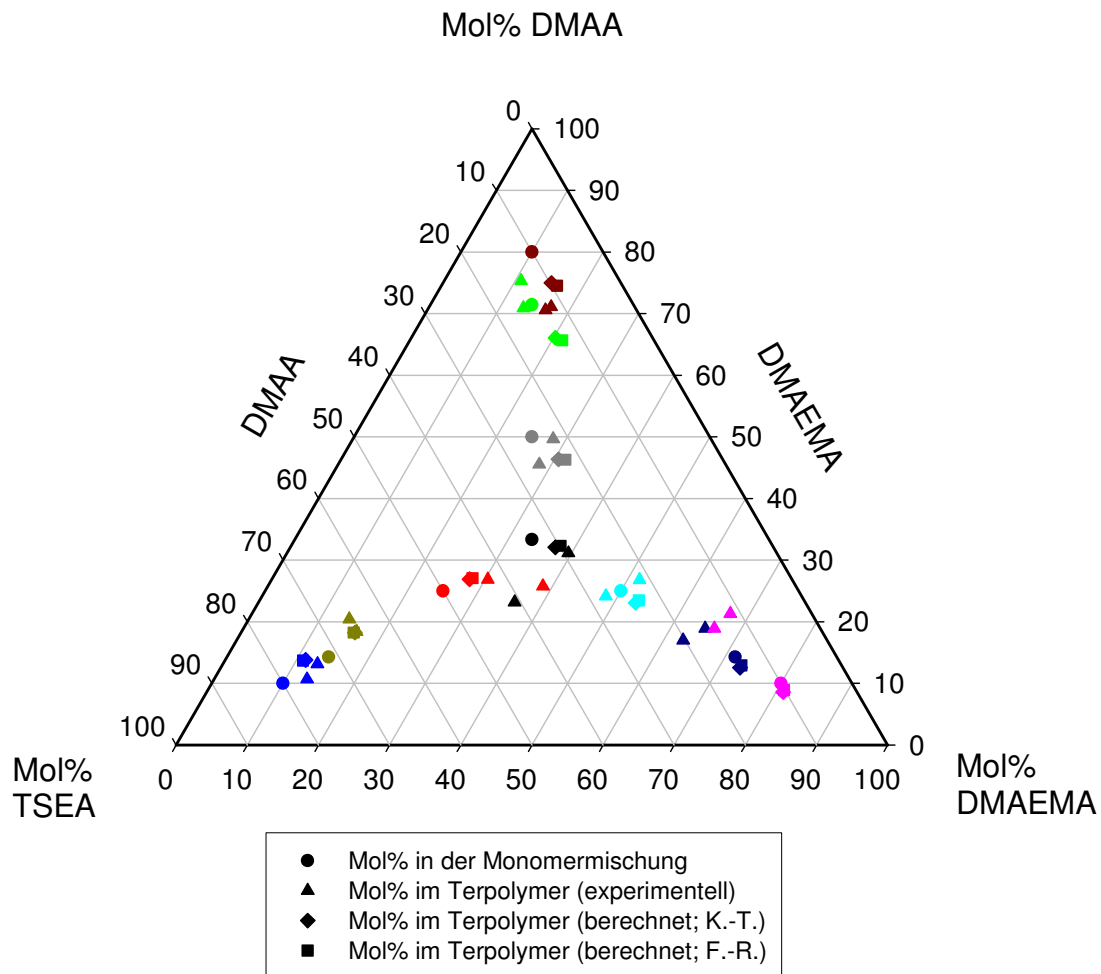
**Tab. 4-2:** Ansatz der Monomermischung sowie durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte und durch  $r$ -Parameter berechnete Polymerzusammensetzungen für die Terpolymerisation.

in der Monomermischung [mol%]			experimentell bestimmt über $^1\text{H-NMR}$ [mol%]			berechnet nach F.-R. [mol%]			berechnet nach K.-T. [mol%]			Umsatz
DMAEM	DMAA	TSEA	DMAEM	DMAA	HEAA	DMAEM	DMAA	HEAA	DMAEM	DMAA	HEAA	%
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	36,0	23,2	40,8	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,7
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	39,5	31,2	29,3	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,2
25	25	50	38,6	25,8	35,6	28,1	27,1	44,8	27,8	26,9	45,3	7,6
25	25	50	30,4	26,9	42,7	28,1	27,1	44,8	27,8	26,9	45,3	7,0
14,3	14,3	71,4	16,2	18,4	65,4	15,8	18,3	65,9	16,0	18,2	65,8	15,2
14,3	14,3	71,4	14,1	20,5	65,4	15,8	18,3	65,9	16,0	18,2	65,8	8,6
10	10	80	13,1	10,7	76,2	11,0	13,7	75,3	11,3	13,8	74,9	15,3
10	10	80	13,3	13,1	73,6	11,0	13,7	75,3	11,3	13,8	74,9	21,1
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	36,0	23,2	40,8	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,7
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	39,5	31,2	29,3	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,2
25	50	25	28,3	45,5	26,2	31,6	46,3	22,1	30,6	46,3	23,1	11,7
25	50	25	28,1	49,7	22,2	31,6	46,3	22,1	30,6	46,3	23,1	10,9
14,3	71,4	14,3	13,4	70,9	15,7	21,4	65,7	12,9	20,2	66,1	13,7	32,2
14,3	71,4	14,3	10,8	75,3	13,9	21,4	65,7	12,9	20,2	66,1	13,7	36,0
10	80	10	16,6	70,6	12,8	16,3	74,5	9,2	15,2	75,0	9,8	41,5
10	80	10	17,1	71,1	11,8	16,3	74,5	9,2	15,2	75,0	9,8	51,9
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	36,0	23,2	40,8	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,7
33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	39,5	31,2	29,3	37,9	32,3	29,8	37,3	32,1	30,6	8,2
50	25	25	51,7	26,8	21,5	53,3	23,5	23,2	53,0	23,1	23,9	8,6
50	25	25	48,3	24,2	27,5	53,3	23,5	23,2	53,0	23,1	23,9	11,0
71,4	14,3	14,3	64,9	18,9	16,2	73,0	12,9	14,1	73,0	12,5	14,5	5,1
71,4	14,3	14,3	62,8	17,0	20,2	73,0	12,9	14,1	73,0	12,5	14,5	13,4
80	10	10	67,2	21,3	11,5	81,0	8,9	10,1	81,0	8,6	10,4	3,3
80	10	10	66,2	18,9	14,9	81,0	8,9	10,1	81,0	8,6	10,4	1,2

Vergleicht man die experimentell erhaltenen Werte mit der Zusammensetzung der Monomermischung, sieht man, dass keines der Monomere beim Einbau in die Polymerkette besonders bevorzugt wird. Die Erhöhung eines Monomeranteils in der Reaktionslösung führt auch zu einem verstärkten Einbau dieses Monomers in die Polymerkette. Damit entsprechen die Ergebnisse denen, die nach den Copolymerisationsexperimenten zu erwarten waren. Dies spiegelt sich auch bei dem Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten wieder. Jedoch weichen die experimentellen Daten etwas von den berechneten ab. Ein Grund hierfür ist, dass die Monomere sich unterschiedlich beeinflussen und daher das Lösungsmittelmilieu nicht ganz dem entspricht, wie es bei der Copolymerisation vorlag. Eine Abweichung von den erwarteten Werten kann aber auch auf die teilweise hohen Umsätzen einiger Terpolymere 25 zurückgeführt werden. Trotz alledem ist es möglich, maßgeschneiderte Terpolymere herzustellen, die den gewünschten Funktionalitätsgrad haben. Denn der eingebaute Anteil entspricht annähernd dem eingestellten in der Monomerenmischung und fast den berechneten Werten für die Terpolymere 25. Die Auftragung der entsprechenden Daten in ein ternäres Diagramm verdeutlicht dies (vgl. Abb. 4-14). In das ternäre Diagramm sind sowohl die Daten für die Monomerenmischung (Kreise) als auch die experimentellen (Dreiecke) sowie berechneten Werte (Rechteck und Raute<sup>14</sup>) eingetragen. Um die Zuordnung der experimentellen und der berechneten Werte für die Zusammensetzung der Terpolymere 25 zu einer Monomerenmischung zu erleichtern, sind diese Datensätze jeweils in einer Farbe gehalten.

---

<sup>14</sup> Rechtecke für die Berechnung mit den  $r$ -Parameter nach FINEMAN-ROSS und Rauten für die Berechnung mit den Copolymerisationsparametern nach KELEN-TÜDOS.



**Abb. 4-14:** Zusammensetzung der Monomerenmischung, der dargestellten Terpolymere 25 und mit den  $r$ -Parametern berechnete Zusammensetzung der Terpolymere. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen jedes einzelne Monomerenverhältnis in der Monomerenmischung und im dazugehörigen Terpolymer.

Bei dieser Auftragung wird deutlich, dass die berechneten Werte mit den Copolymerisationsparametern nach FINEMAN-ROSS kaum von denen abweichen, die nach KELEN-TÜDÖS kalkuliert wurden. Jedoch beobachtet man, wie bereits oben beschrieben, eine Abweichung der experimentellen Daten von den berechneten Werten. Diese ist umso ausgeprägter, je höher der Anteil eines Monomers im Verhältnis zu den beiden anderen in der Monomermischung ist. Die größte Abweichung findet man dabei für DMAEMA 7, während sie für HEAA 9 am kleinsten ist. Trotzdem kann die Zusammensetzung des Terpolymers 25 über die vorhergehende Kalkulation mit den  $r$ -Parametern erfolgen, da die Abweichungen zu den experimentell bestimmten Werten klein sind.



**Tab. 4-3:** Zusammensetzung der Terpolymere **25**, wie sie über  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt wurden, und die Glas-temperatur  $T_G$  (Aufheizrate = 10 K/ min; Werte ermittelt aus der 2. und 3. Aufheizkurve).

Probe	DMAEMA mol%	DMAA mol%	HEAA mol%	$T_G$ K
<b><u>25-16</u></b>	48,3	24,2	27,5	313-314
<b><u>25-15</u></b>	51,7	26,8	21,5	316-319
<b><u>25-2</u></b>	39,5	31,2	29,3	318-320
<b><u>25-18</u></b>	62,8	17,0	20,2	319-322
<b><u>25-19</u></b>	67,2	21,3	11,5	340-341
<b><u>25-1</u></b>	36,0	23,2	40,8	342-345
<b><u>25-17</u></b>	64,9	18,9	16,2	363-366
<b><u>25-9</u></b>	28,3	45,5	26,2	378-379
<b><u>25-3</u></b>	38,6	25,8	35,6	379-381
<b><u>25-13</u></b>	16,6	70,6	12,8	388-389
<b><u>25-11</u></b>	13,4	70,9	15,7	389-390
<b><u>25-8</u></b>	13,3	13,1	73,6	393-394
<b><u>25-5</u></b>	16,2	18,4	65,4	397-399

Die Terpolymere **25** wurden auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Die Glas-temperaturen der Homopolymere PDMAEMA **21**, PDMAA **26** und PHEAA **13** betragen  $T_{G,\text{PDMAEM}} = 292 \text{ K}$ ,  $T_{G,\text{PDMAA}} = 362 \text{ K}$  und  $T_{G,\text{PHEAA}} = 393\text{-}398 \text{ K}$  [111, 112]. Damit ist die Glas-temperatur von PDMAEMA **21** die niedrigste und die von PHEAA **13** die höchste. Der Wert für die Glas-temperaturen der Terpolymere **25** sollte daher zwischen diesen beiden Temperaturen liegen. Dies ist auch der Fall, wie Tab. 4-3 zeigt, in der die Zusammensetzung der Terpolymere **25** und die Glas-temperatur<sup>15</sup> aufgeführt sind. (Tab. 4-3).

Allgemein findet man bei einem höheren Anteil an HEAA **9** oder DMAA **6** im Terpolymer **25** auch einen Anstieg der Glas-temperatur, der bei HEAA **9** stärker ausgeprägt ist. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da auch die Glas-temperatur des PHEAA **13** um etwas mehr als 30 K höher liegt als die von PDMAA **26**. Nicht so leicht erklärbar ist das Verhalten der Glas-temperatur, wenn der Gehalt an DMAEMA

<sup>15</sup> Die Sortierung der Werte erfolgte nach der ansteigenden Glas-temperatur.

7 im Terpolymer 25 variiert. Normalerweise sollte man mit Erhöhung des Anteils dieses Monomers eine Erniedrigung der Glasstemperatur beobachten. Jedoch ist dies nicht der Fall, wie man aus den Daten in der Tab. 4-3 erkennt. Der höchste Gehalt von 67,2 % an DMAEMA 7 ist bei der Probe 25-19 zu finden. Die Glasstemperatur liegt hier bei 340-341 K und ist damit um 27 K höher als die niedrigste, die man beim Polymer 25-16 misst. Der Gehalt an DMAEMA 7 in dieser Probe beträgt 48,3 %. Bereits eine kleine Erhöhung des Anteils von DMAEMA 7 auf 51,7 % im Polymer 25-15 lässt die Glasstemperatur um ca. 4 K ansteigen. Auch ein geringerer Gehalt an DMAEMA 7 von 39,5 % bewirkt eine Erhöhung der Glasstemperatur auf 318-320 K (vgl. Probe 25-2). Jedoch ist dieser Anstieg im Verhältnis zur Änderung des Anteils an DMAEMA 7 nicht so ausgeprägt. Möglicherweise liegt das daran, dass das Minimum der Glasstemperatur nicht bei einem Gehalt von 48,3 % sondern bei einem etwas niedrigeren Anteil von DMAEMA 7 liegt. Außerdem kann anhand der wenigen Daten der Einfluss der beiden anderen Monomerbausteine auf die Glasstemperatur nicht exakt interpretiert werden. Dafür müssten noch weitere Terpolymere 25 mit variierender Zusammensetzung hergestellt werden. Mit den daraus erhaltenen Daten könnte zum einen die niedrigste Glasstemperatur ermittelt werden und zum anderen der Einfluss der einzelnen Monomerbausteine auf dieses thermische Verhalten geklärt werden. Aber auch dynamisch-mechanische sowie dielektrische Thermoanalysen könnten tiefer gehende Einblicke zu dem thermischen Verhalten der Terpolymere 25 liefern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass DMAA 6, TSEA 12 und DMAEMA 7 sowohl bei der Copolymerisation als auch bei der Terpolymerisation annähernd statistisch in das Polymer eingebaut werden. Damit ist es möglich ein multifunktionelles Polymer darzustellen, das fast alle funktionellen Gruppen enthält, die im Silaffin gefunden wurden. Die einzige fehlende funktionelle Gruppe ist die Polyaminseitenkette. Da die linearen Polyamine nicht nur als Seitenkette sondern auch als freie Verbindung aus den Diatomeen isoliert wurden [18], soll zunächst auf die Darstellung solcher Polymere in den folgenden Abschnitten und im Kapitel 4.4 auf die Synthese von multifunktionellen Polymeren mit Polyaminseitenketten eingegangen werden.

## 4.2 Synthese von linearen Polyaminen

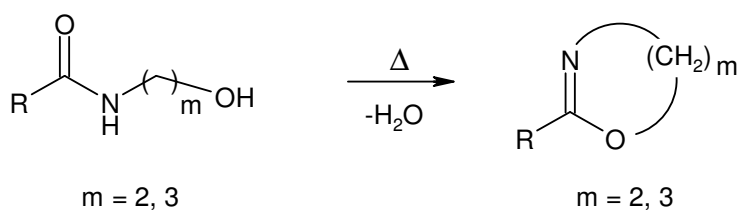
### 4.2.1 Einleitung

Aus den Kieselalgen wurden neben den Silaffinen lineare Polyamine isoliert, die ebenfalls einen Einfluss auf die Kieselsäurekondensation zeigen (vgl. Kap. 3.2.3). Die Kettenlänge dieser Polymere ist sehr kurz, so dass prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Darstellung entsprechender Verbindungen herangezogen werden können. Einerseits bietet sich die CROP an, bei der zunächst ein Präpolymer hergestellt wird. Dieses kann durch Hydrolyse oder reduktive Methylierung in das gewünschte Polyamin überführt werden. Andererseits ist es auch möglich über eine sequentielle Syntheseführung entsprechend kurzkettige Polyamine darzustellen. Auf diese beiden Wege soll in den nachfolgenden Abschnitten eingegangen werden.

### 4.2.2 Monomere für die CROP

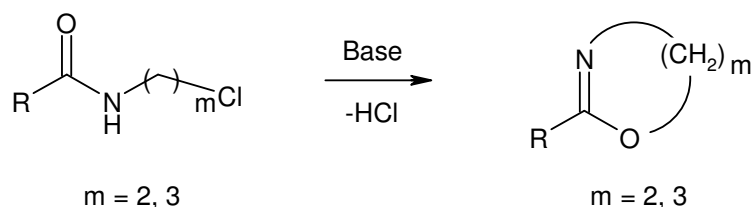
Als Monomer bietet sich für die Synthese des Präpolymers von Poly(ethylenimin) (PEI bzw. PMEI) 2-Methyl-2-oxazolin (MeOzo) **1b** und für Poly(propylenimin) (PPI bzw. PMPI) 5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin (Oxa) **2a** an (vgl. 3.4). Die aus diesen beiden Monomeren synthetisierten Präpolymere wurden von SAEGUSA et al. und TANAKA et al. bereits erfolgreich hydrolisiert und methyliert [87, 91, 92]. Ein weiterer Vorteil ist, dass MeOzo **1b** kommerziell erhältlich ist und für die Darstellung von 1,3-Oxaza-Verbindungen wie Oxa **2a** unterschiedliche Verfahren in der Literatur bekannt sind [85, 113-122].

Eine theoretisch gangbare Methode um Oxa **2a** zu synthetisieren, ist die Dehydratisierung von *N*-(Hydroxyalkyl)carboxamiden (Abb. 4-15) [85, 122]. Jedoch handelt es sich hierbei um eine Gasphasenreaktion an einem sauren, festen Katalysator (Reaktionstemperatur  $T \approx 350^\circ\text{C}$ ). Diese Synthese konnte mit der zur Verfügung stehenden Laborausstattung nicht durchgeführt werden.



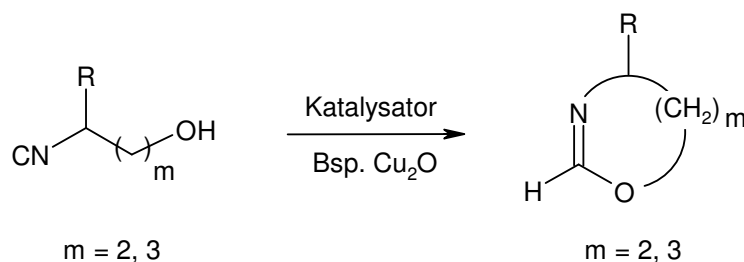
**Abb. 4-15:** Dehydratisierung von *N*-(Hydroxyalkyl)carboxamiden zu 1,3-Oxaza-Verbindungen

Als eine andere Synthesemöglichkeit bietet sich die Dehydrohalogenierung von Halogenamiden an (Abb. 4-16) [85, 114, 119, 120]. Bei diesem Verfahren ist jedoch das Edukt nicht kommerziell erhältlich und müsste eigens in einer einstufigen Synthese dargestellt werden. Ferner sind mit dieser Methode nur Ausbeuten von 35 % erhalten worden [120].



**Abb. 4-16:** Darstellung von 1,3-Oxaza-Verbindungen über die Dehydrohalogenierung von Halogenamiden.

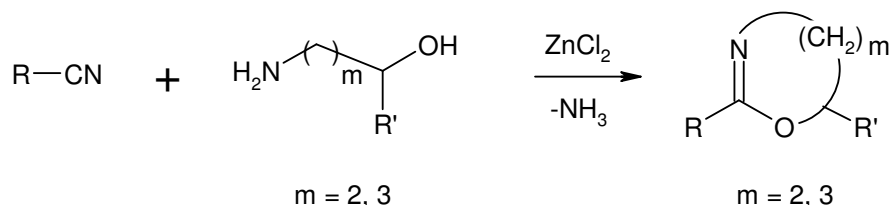
Ähnlich verhält es sich bei der Cyclisierung von Hydroxyalkylisocyaniden (Abb. 4-17) [85, 115-117]. Auch hier muss das Edukt in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Außerdem liegt der Umsatz bei der Darstellung der Ausgangsverbindung nur bei 42 %. Deshalb erscheinen sowohl die Dehalogenierung von Halogenamiden als auch die Cyclisierung von Hydroxyalkylisocyaniden weniger geeignet.



**Abb. 4-17:** Die Cyclisierung von Hydroxyalkylisocyaniden zu 1,3-Oxazaverbindungen.

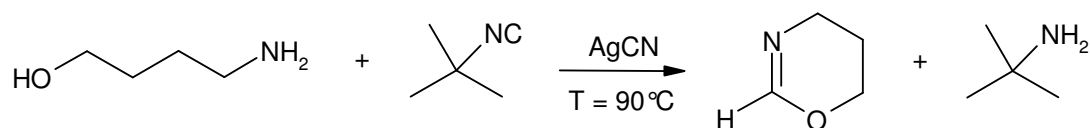
Eine andere Methode Oxazine herzustellen, ist die Reaktion von Nitrilen mit Aminoalkoholen (Abb. 4-18) [85, 118, 121]. Hier sind die Edukte kommerziell zugänglich. Jedoch ist auf diesem Wege Oxa **2a** nicht darstellbar, sondern lediglich 2-Methyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin in einer Ausbeute von 56 % [121]. Bei diesem

Monomer ist jedoch nicht sicher gestellt, ob das aus ihm gewonnene Präpolymer gut hydrolysiert oder methyliert werden kann. Deshalb scheint auch diese Monomersynthese keine gute Alternative zu sein.



**Abb. 4-18:** Darstellung von 1,3-Oxazaverbindungen durch die Reaktion von Nitrilen mit Aminoalkoholen.

Hingegen steht mit der Cyclisierungsreaktion von Aminoalkoholen mit Isocyaniden ein sehr viel versprechendes und unkompliziertes Verfahren zur Darstellung von Oxa **2a** zur Verfügung (Abb. 4-19) [85, 113]. Diese einstufige Reaktion wird durch Silbercyanid katalysiert und es kann laut Literatur ein Umsatz von bis zu 66 % erreicht werden [113]. Außerdem sind alle Ausgangsstoffe für die Herstellung kommerziell erhältlich. Daher wird diese Methode in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung des Monomers Oxa **2a** verwendet.

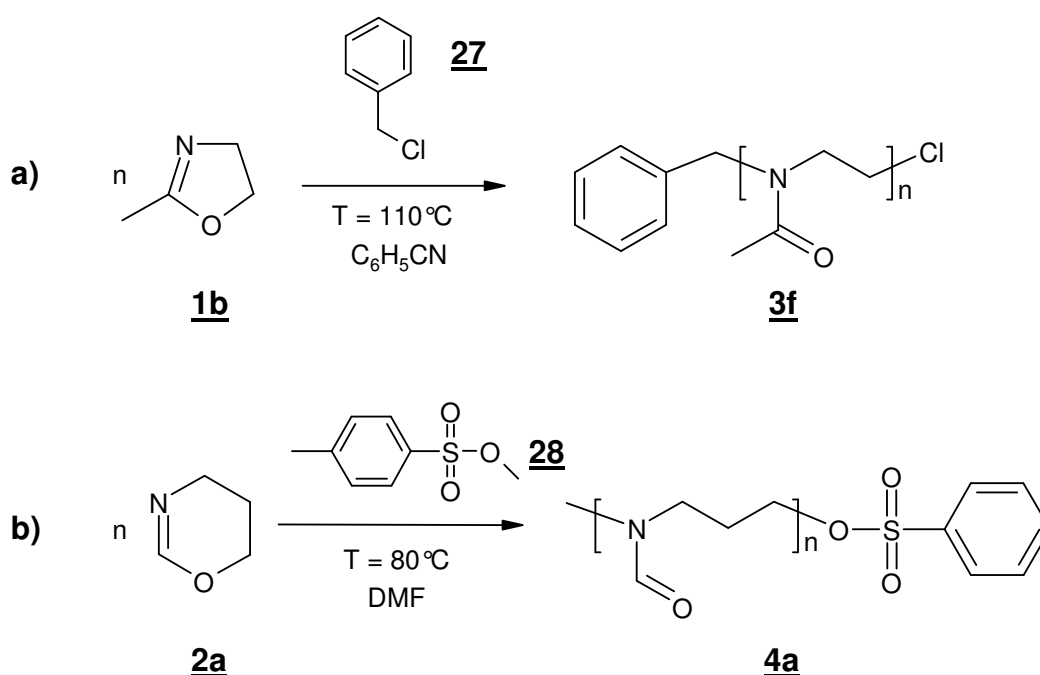


**Abb. 4-19:** Monomersynthese von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazin (Oxa) **2a** nach SAEGUSA et al [113].

Problematisch bei der Darstellung von Oxa **2a** ist, dass als Nebenprodukt *tert*-Butylamin entsteht. Diese Verbindung kann die CROP abrechen und muss daher vollständig entfernt werden (vgl. Kap. 3.4). Obwohl *tert*-Butylamin einen relativ niedrigen Siedepunkt von 46°C hat, kann es nur sehr schwer vom Produkt abgetrennt werden. Dies gelingt durch zweimalige fraktionierte Destillation und es konnte das reine Produkt Oxa **2a** in einer Aubeute von 67-72 % isoliert werden.

### 4.2.3 Darstellung der Präpolymere über eine CROP

Die Darstellung der Präpolymere für die Polyamine erfolgt über die CROP mit den Monomeren MeOzo **1b** und Oxa **2a**. Wie bereits im Kapitel 3.4 erwähnt wurde, kommen als kationische Initiatoren unterschiedlichste Verbindungen in Frage [84, 85]. In der vorliegenden Arbeit wird für die Polymerisation von MeOzo **1b**<sup>16</sup> Benzylchlorid **27** als Initiator und Benzonitril als Lösungsmittel eingesetzt, während die Initiierung für Oxa **2a**<sup>17</sup> mit Methyltosylat **28** in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) erfolgt (Abb. 4-20). Als Produkt erhält man mit MeOzo **1b** Poly[[*N*-(acetyl)ethylenimin] (PAEI) **3f** und mit Oxa **2a** Poly[*N*-(formyl)propylenimin] (PFPI) **4a**.



**Abb. 4-20:** CROP von a) MeOzo **1b** zu Poly[*N*-(acetyl)ethylenimin] (PAEI) **3f** und b) Oxa **2a** zu Poly[*N*-(formyl)propylenimin] (PFPI) **4a**.

Wegen des lebenden Charakters der CROP kann man über das Monomer-Initiator-Verhältnis die Kettenlänge der linearen Polymere einstellen. Dadurch ist es u. a. möglich sehr kurze Ketten zu synthetisieren, wie sie in der Natur für die Polyamine gefunden wurden [18]. Die Kettenlänge der aus natürlichen Quellen isolierten

<sup>16</sup> V [Lösungsmittel]/ V [Monomer] = vgl. Kap. 7.4.2.2, Tab.7-6; Reaktionstemperatur  $T = 110^\circ\text{C}$

<sup>17</sup> DMF; V [Lösungsmittel]/ V [Monomer] = 1/ 1; Reaktionstemperatur  $T = 80^\circ\text{C}$

Polyamine liegt zwischen 8 bis 20 Propyleneinheiten ( $M_n = 600\text{-}1500\text{ g/mol}$ ). Deshalb wurden entsprechende Polymerisationsgrade ( $P_{n,\text{ein}}$ ) eingestellt. Diese variieren zwischen 8 bis 40 Monomereinheiten pro Initiator-molekül (Tab. 4-4).

Die tatsächlich erhaltenen Polymerisationsgrade ( $P_n$ ) bzw. Molekulargewichte können mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt werden. Hierzu setzt man das Integral der aromatischen Protonensignale (7,0-8,0 ppm) des Initiators ins Verhältnis zum Integral der aliphatischen Protonensignale der Monomereinheiten. Die ermittelten  $P_n$  liegen abhängig vom eingestellten Initiator-Monomer-Verhältnis bei diesem Verfahren fast immer etwas oberhalb von  $P_{n,\text{ein}}$  (vgl. Tab. 4-4). Mit den bestimmten  $P_n$  wird das Molekulargewicht berechnet und ist ebenfalls in der Tab. 4-4 aufgeführt.

**Tab. 4-4:** Ergebnisse zu den erhaltenen Präpolymeren PAEI **3f** und PFPI **4a**

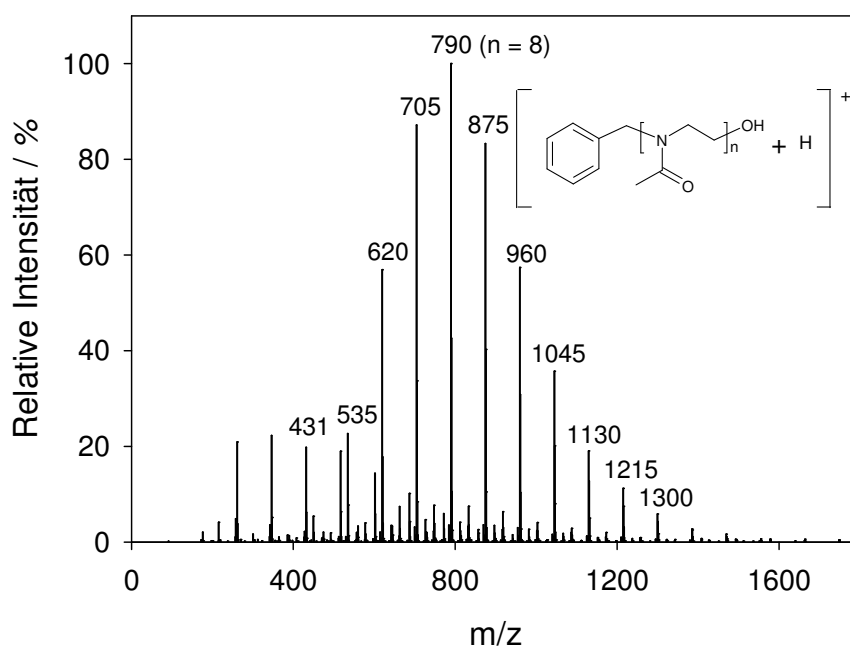
Probe	$P_{n,\text{ein}}$	$P_n$ aus	$T_g$ [°C]	M [g/mol] aus		Ausbeute [%]
		$^1\text{H-NMR}$		$^1\text{H-NMR}$	ESI- MS	
<b>3f-1</b>	8,3	8,24	31 bis 37	814	849	86
<b>3f-2</b>	15	12,64	57 bis 63	1202	1152	98
<b>3f-3</b>	20	21,73	57 bis 62	2024	1345	97
<b>3f-4</b>	40	43,00	58 bis 61	3749	3479 <sup>a</sup>	55
<b>4a-1</b>	10	11,87	-4 bis -2	1041	856	50
<b>4a-2</b>	10	13,77	10 bis 14	1358	n. b. <sup>b</sup>	89
<b>4a-3</b>	20	24,29	10 bis 11	2253	n. b. <sup>b</sup>	62

a) Bestimmt mittels DMF-GPC

b) n. b. = nicht bestimmbar

Eine andere und sehr häufig verwendete Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polymeren ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Zur Verfügung standen zwei GPC-Anlagen, die jeweils mit DMF bzw. THF (Tetrahydrofuran) als Eluent betrieben wurden. Die THF-GPC scheidet allerdings für die Molekulargewichtsbestimmung sowohl für PAEI als auch PFPI aus, da beide Polymere nicht in THF löslich sind. Aus demselben Grund kann auch die DMF-GPC nicht für die Molekulargewichtsbestimmung von PFPI verwendet werden. Die Untersuchung des Molekulargewichtes von PAEI auf der DMF-Anlage ist schwierig, da die Ketten

mit 1000 bis 4000 g/mol sehr kurz sind. Zwar liegt das untere Ausschlussvolumen der GPC-Säulen bei 500 g/mol, doch befindet sich im unteren Elutionsbereich auch das Signal, das durch den Salzzusatz<sup>18</sup> in DMF herrührt. Daher konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse für PAEI mit  $P_{n, \text{ein}}$  bis 20 erhalten werden. Lediglich für ein PAEI mit  $P_{n, \text{ein}} = 40$  konnte ein Molekulargewicht  $M_n$  von 3479 g/mol ermittelt werden (Tab. 4-4).



**Abb. 4-21:** ESI-MS-Spektrum von PAEI **3f-1** (Lösungsmittel Methanol).

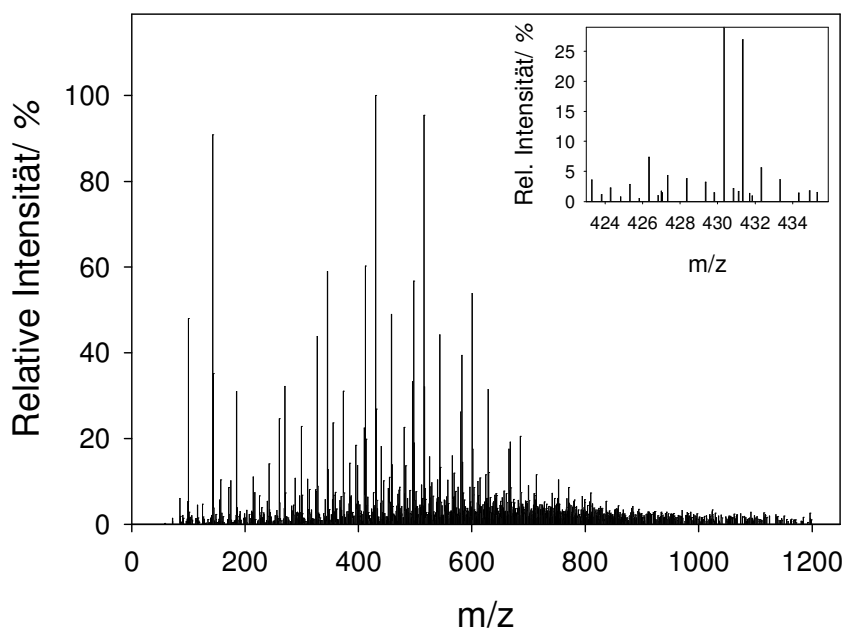
Eine weitere Methode das Molekulargewicht zu bestimmen, ist die Massenspektroskopie (MS). Als Ionisierungsverfahren wird die Elektrospray-Ionisation (ESI) angewendet, da es relativ schonend ist und somit kaum Fragmentierungen auftreten. Daher ist es möglich einen Eindruck über die Molekulargewichtsverteilung des Polymers zu gewinnen (Abb. 4-20). Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass höhermolekulare Polymere eher diskriminiert werden. Dies scheint bei **3f-1** nicht der Fall zu sein (Tab. 4-4, erste Reihe). Die bestimmten Werte für die Probe **3f-1** betragen für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie 814 g/mol und für ESI-MS 849 g/mol. Sie sind da-

<sup>18</sup> Lithiumbromid wird als Salzzusatz verwendet, damit die Aggregation der hauptsächlich auf der DMF-GPC vermessenen Polypeptide unterdrückt wird.



mit im Rahmen des Messfehlers identisch. Anders sieht dies für das Präpolymer **3f-3** aus, für das Molekulargewichte von 2024 g/mol über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und 1395 g/mol über ESI-MS ermittelt wurden (Tab. 4-4, dritte Reihe). Offensichtlich werden hier die höhermolekularen Polymerketten in der ESI-MS nicht quantitativ erfasst, wodurch sich die Abweichung zum Molekulargewicht aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ergibt.

Eine weitere Beobachtung, die bei der ESI-MS gemacht werden kann, ist die Detektion von mehrfach geladenen Ionen. Inwieweit diese vorliegen, kann durch die Isotopenverteilung beurteilt werden, da zu einem geringen Prozentsatz neben  $^{12}\text{C}$ -auch  $^{13}\text{C}$ -Atome vorkommen. Treten keine mehrfach geladenen Ionen auf, so findet man neben dem Hauptpeak, in dem nur  $^{12}\text{C}$ -Atome in der Polymerkette vorhanden sind, ein um 1 g/mol verschobenen Isotopenpeak. Dieser rührt daher, dass in der Polymerkette ein  $^{13}\text{C}$ -Atome und ansonsten nur  $^{12}\text{C}$ -Atome vorkommen. Beim Auftreten entsprechend mehrfachgeladener Ionen ist der Isotopenpeak nur um einen Bruchteil verschoben, d.h. bei zweifach geladenen Ionen um 0,5 und bei dreifach geladenen um  $\frac{1}{3}$  g/mol. Solche Spektren können dann nicht mehr ausgewertet werden. Jedoch wird dies bei den Spektren für PAEI **3f-1** bis **3f-3** und PFPI **4a-1** nicht beobachtet.



**Abb. 4-22:** ESI-MS-Spektrum von PFPI **4a-2** (Lösungsmittel Methanol).

Hingegen anders sieht dies für die Spektren von PFPI **4a-2** und **4a-3** aus. Dies soll an dem ESI-MS-Spektrum von **4a-2** verdeutlicht werden. In diesem Spektrum treten sowohl sehr viele Peaks als auch Isotopenpeaks, die um einen Bruchteil verschoben sind, auf (Abb. 4-22). Beispielsweise sieht man in dem vergrößerten Ausschnitt dieses Spektrums im Molekularbereich zwischen 430 bis 432 g/mol sechs Peaks, obwohl nur zwei in diesem Bereich vorkommen dürften. Die Intensität dieser Signale ist teilweise sehr niedrig, jedoch wird dadurch die Molekulargewichtsverteilung der Polymere beeinflusst.

Möglicherweise können diese Peaks aber auch auf ein anderes Phänomen zurückgeführt werden. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass den intensivsten Signalen bei den ESI-MS-Spektren von PFPI **4a-2** und **4a-3** keine Molekülstruktur zugeordnet werden kann, auch wenn man von zwei- oder dreifachgeladenen Ionen ausgeht. Damit scheinen sie von hochgeladenen Clustern herzurühren, die aus Lösungsmittel- und Präpolymermolekülen bestehen [123]. Außerdem können sie neben den mehrfachgeladenen Ionen ein Grund für das ausgeprägte Untergrundrauschen sein. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass die länger-kettigen Polymere ebenfalls diskriminiert werden. Denn bei beiden Proben (**4a-2** und **4a-3**) findet man keine intensiven Signale im erwarteten Molekulargewichtsbereich. Für das Polymer **4a-2** sollten im Molekularbereich von 1300 bis 1400 g/mol die stärksten Peaks auftreten. Jedoch liegen die intensivsten Signale bei 430 g/mol und 515 g/mol. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich die ESI-MS-Spektren von **4a-2** und **4a-3** auszuwerten und ein Molekulargewicht zu ermitteln.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes über ESI-MS unterliegt noch einer gerätebedingten Einschränkung. Mit dem verwendeten Massenspektrometer von FINNIGAN können Moleküle nur bis zu einem Molekulargewicht von 2 200 g/mol vermessen werden. Deshalb konnte die Molekulargewichtsbestimmung der Proben **4a-3** ( $P_{n,ein} = 20$ ) und **3f-4** ( $P_{n,ein} = 40$ ) nicht über ESI-MS erfolgen. Das Molekulargewicht konnte für das Präpolymer **4a-3** ausschließlich über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden, während für **3f-4** das Molekulargewicht sowohl über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als auch über GPC bestimmt werden konnte.

Zusammenfassend muss über die ESI-MS-Messungen gesagt werden, dass sie nur bedingt für die Bestimmung des Molekulargewichtes für die Präpolymere herangezogen werden kann. Besonders problematisch sind die Untergrundsignale,

die durch die hochgeladenen Lösungsmittel-Präpolymer-Cluster auftreten. Daher erscheinen die Ergebnisse aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als die zuverlässigeren.

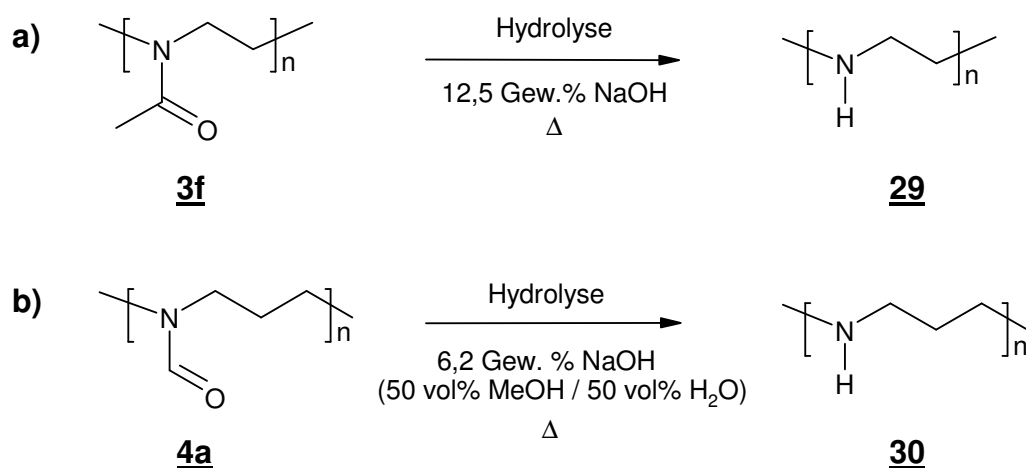
Als weitere Untersuchung erfolgte die Bestimmung der Glas temperatur der Präpolymere über DSC (Differential Scanning Calorimetry). Für die Proben von PAEI **3f-2** bis **3f-4** findet man einen Wert zwischen 57-63°C (vgl. Tab. 4-4). Diese Glas temperatur ist niedriger als die in der Literatur genannte ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) [111]. Jedoch wurde der Literaturwert nicht über DSC sondern mittels dynamisch mechanischer Messungen bestimmt. Sehr wahrscheinlich ist hierauf die Abweichung zwischen der gemessenen und der benannten Glas temperatur zurückzuführen [80].

Für die Probe **3f-1** wird eine Glas temperatur von 31-37°C mittels DSC bestimmt und liegt damit unter dem Wert der Präpolymere **3f-2** bis **3f-4** (57-63°C, s. Tab. 4-4). Dieser Unterschied kann auf die kurze Kettenlänge des Polymers **3f-1** ( $P_n = 8,24$ ) im Verhältnis zu den anderen Proben ( $P_n > 12,6$ ) zurückgeführt werden [80, 124]. Ähnlich verhält es sich bei dem Polymer PFPI **4a-1** ( $P_n = 11,87$ ), bei dem die Glas temperatur bei -4 bis -2°C liegt, während für die Proben PFPI **4a-2** ( $P_n = 13,77$ ) und **4a-3** ( $P_n = 24,29$ ) ein Wert von 10 bis 14 °C gemessen wird. Auch hier findet man bei PFPI **4a-1** den niedrigsten  $P_n$ . Der Unterschied von  $P_n$  ist zwischen **4a-1** und **4a-2** geringer ( $\Delta P_n = 1,9$ ) als bei den Präpolymeren PAEI **3f-1** und **3f-2** ( $\Delta P_n = 4,4$ ). Deshalb findet man auch unterschiedliche Differenzen bei den Glas temperaturen. Bei PAEI **3f-1** und **3f-2** ist diese mit  $\Delta T_g \approx 25^\circ\text{C}$  höher als die bei PFPI **4a-1** und **4a-2** mit  $\Delta T_g \approx 15^\circ\text{C}$ . Dass man bei sehr kurzen Ketten, die nur einen geringen Unterschied im Polymerisationsgrad aufweisen, trotzdem eine signifikante Differenz in der Glas temperatur misst, ist auch für Poly( $\alpha$ -methylstyrol) gezeigt worden [124].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es mit CROP möglich ist, größere Mengen an Präpolymer herzustellen. Dabei konnten über diese Methode die eingestellt Kettenlängen annähernd erreicht werden. Damit ist der erste Schritt der Syntheseroute zur Herstellung der linearen Polyamine erfolgreich.

#### 4.2.4 Darstellung von PEI **29** und PPI **30**

Für die Synthese von PEI **29** und PPI **30** werden die entsprechenden Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a** basisch hydrolysiert (Abb. 4-23) [87, 92]. Hierzu werden die Polymere in Wasser oder einer Wasser-Methanol-Mischung gelöst, mit Natriumhydroxid versetzt und unter Rückfluss erhitzt.



**Abb. 4-23:** Darstellung von a) PEI **29** aus PAEI **3f** und b) PPI **30** aus PFPI **4a** über basische Hydrolyse [87, 92].

**Tab. 4-5:** Ergebnisse zu den Polyaminen PEI **29** und PPI **30**.

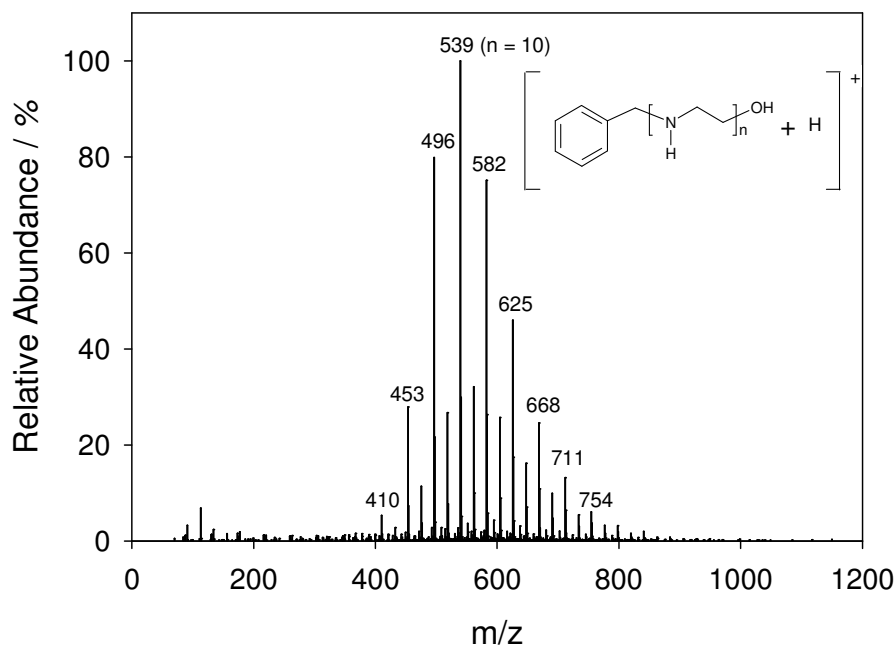
Probe	verw. Prä-polymer ( $P_n$ )	$P_n$ aus		$M_n$ [g/mol] aus		$A^a$ [%]
		$^1\text{H-NMR}$	ESI-MS	$^1\text{H-NMR}$	ESI-MS	
<b>29-1</b>	<b>3f-1</b> (8,24)	11,87	10,54	619	561	61
<b>29-2</b>	<b>3f-1</b> (8,24)	12,48	12,72	646	655	61
<b>29-3</b>	<b>3f-2</b> (12,64)	19,60	n. b. <sup>b</sup>	951	n. b. <sup>b</sup>	16
<b>29-4</b>	<b>3f-3</b> (21,73)	18,63	n. b. <sup>b</sup>	911	n. b. <sup>b</sup>	55
<b>29-5</b>	<b>3f-4</b> (43,00)	42,78	n. b. <sup>b</sup>	1969	n. b. <sup>b</sup>	89
<b>30-1</b>	<b>4a-1</b> (11,87)	n. b. <sup>b</sup>	11,19	n. b. <sup>b</sup>	670	92
<b>30-2</b>	<b>4a-2</b> (13,77)	14,97	-	969	-	49
<b>30-3</b>	<b>4a-3</b> (24,29)	n. b. <sup>b</sup>	n. b. <sup>b</sup>	n. b. <sup>b</sup>	n. b. <sup>b</sup>	79

a) Ausbeute; b) n. b. = nicht bestimmbar

Die Ausbeuten an Polyaminen sind sehr unterschiedlich, nehmen aber meist mit der Kettenlänge der Polymere zu (Tab. 4-5). Der Grund hierfür liegt in der Aufarbeitung, die unter anderem durch Waschen der Polyamine mit Wasser erfolgt. Bei dieser Prozedur scheinen die kürzeren Polymerketten nicht oder kaum durch den Glasfaltertiegel zurückgehalten zu werden. Daher sollten ein erhöhter Verlust an

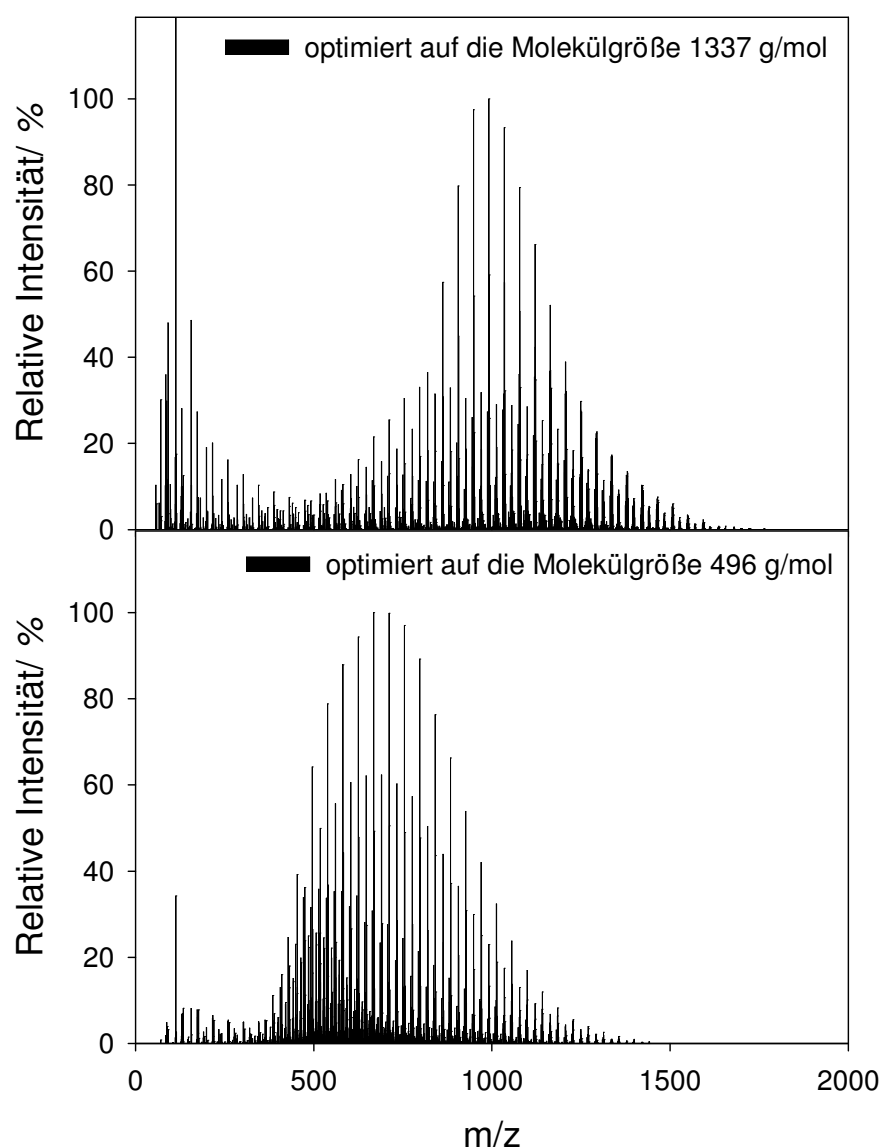
kurzkettigen Polyaminen und eine geringere Ausbeute auftreten. Dies müsste sich auch in den Ergebnissen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und den auswertbaren MS-ESI-Spektren widerspiegeln.

Aus den mittels  $^1\text{H}$ -NMR bestimmten  $M_n$ -Werten von PEI **29-1** bis **29-3** und PPI **30-2** kann  $P_n$  ermittelt werden. Vergleicht man die erhaltenen  $P_n$ -Werte für **29-1** bis **29-3** und PPI **30-2** mit denen der Präpolymere PAEI **3f-1** und **3f-2** sowie PFPI **4a-2**, so wird deutlich, dass  $P_n$  der hydrolysierten Verbindungen höher liegen als die von den Präpolymeren. Einen besonders großen Unterschied beobachtet man zwischen dem  $P_n$  von **3f-2** ( $P_n = 12,64$ ) und **29-3** ( $P_n = 19,60$ ). Bei dem PEI **29-3** findet man auch die kleinste Ausbeute von nur 16 %. Hingegen sind die  $P_n$  für PPI **30-1** ( $P_n = 11,19$ ) und seinem Präpolymer PFPI **4a-1** ( $P_n = 11,87$ ) annähernd gleich, bei dem nach der Hydrolyse und Aufarbeitung eine Ausbeute von 92 % erzielt werden konnte. Dies scheint die Vermutung zu bestätigen, dass die kleineren Ketten durch die Aufarbeitung abgetrennt werden. Diese Vermutung wird auch durch die MS-ESI-Aufnahmen von **29-1** (vgl. Abb. 4-24), **29-2** und **30-1** erhärtet. Beide PEIs werden aus dem Präpolymer PAEI **3f-1** hergestellt, bei dem man das stärkste Signal im MS-ESI-Spektrum bei  $n = 8$  beobachtet (vgl. Abb. 4-21). Bei PEI **29-1** hingegen liegt der größte Peak bei  $n = 10$  (vgl. Abb. 4-24) und bei PEI **29-2** bei  $n = 13$ . Außerdem kann anhand der Verteilung beobachtet werden, dass nur sehr schwache oder gar keine Signale bei den kleineren Molekulargewichten ( $M_n < 410$  g/mol;  $n < 7$ ) auftreten (vgl. Abb. 4-24). Damit ist das mittlere Molekulargewicht zu höheren Werten verschoben. Dies bestätigt die Vermutung, dass die kürzeren Polymerketten durch die Aufarbeitung verloren gehen.



**Abb. 4-24:** ESI-MS-Spektrum von PEI 29-1 (Lösungsmittel: Methanol).

Für die  $P_n$  der längerkettigen PEIs 29-4 und 29-5, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR bestimmt wurden, ergeben sich annähernd gleiche Werte. Scheinbar weisen diese Proben in ihrem Präpolymer keine kurzen Ketten auf, die durch die Aufarbeitung nach der Hydrolyse abgetrennt werden könnten. Dieser Befund kann nicht durch ESI-MS-Aufnahmen bestätigt werden, da für PEI 29-4 und 29-5 die entsprechenden Spektren nicht ausgewertet werden können. Als Begründung für die PEI-Probe 29-5 kann das mittlere Molekulargewicht herangezogen werden, das sehr groß ist und am oberen Messbereich des Massenspektrometers liegt. Deshalb werden die längeren Polymerketten nicht gemessen und gehen somit nicht in die Ermittlung vom Molekulargewicht ein. Darüber hinaus beobachtet man Peaks von mehrfachgeladenen Ionen oder hochgeladenen Clustern aus PEI und Lösungsmitteln in den Spektren von PEI 29-4 und 29-5. Diese Probleme sind schon teilweise bei den Präpolymeren aufgetreten und im Kapitel 4.2.3 ausführlich diskutiert worden.



**Abb. 4-25:** ESI-MS-Aufnahmen von PEI **29-5** auf unterschiedliche Molekülgrößen optimiert (oberes Diagramm 1337 g/mol; unteres Diagramm 496 g/mol).

Überdies kann ein weiteres Problem bei den Polyaminen auftreten. Für die ESI-MS-Messung wird das Massenspektrometer auf ein bestimmtes Molekulargewicht optimiert<sup>19</sup>. Normalerweise wirkt sich diese Optimierung nicht auf die Ergebnisse des Massenspektrometers aus. Jedoch ergibt sich ein solcher Einfluss bei den untersuchten Polyaminen [125]. Um dies zu veranschaulichen, sind in der Abb. 4-25

<sup>19</sup> Bei der Optimierung wird die Ionisierungs- und Beschleunigungsspannung variiert.

zwei Spektren von PEI **29-5** dargestellt, deren Messung auf unterschiedliche Molekülgrößen optimiert wurden. In dem unteren Diagramm von Abb. 4-25 erfolgt die Kalibrierung auf eine Molekülgröße von 496 g/mol. In diesem liegt das Molekulargewichtmaximum bei ca. 670 g/mol. Wird das Massenspektrometer jedoch auf die Molekülgröße von 1337 optimiert, so verschiebt sich das Maximum zu einem höheren Wert (ca. 990 g/mol, vgl. Abb. 4-25, oberes Diagramm). Trotzdem wird bei dieser Kalibrierung nicht das bestmögliche Messergebnis erreicht, da sehr viele Peaks beobachtet werden. Es ist also nicht möglich mittels ESI-MS reproduzierbare Ergebnisse von den langkettigen Polyaminen zu erhalten. Dies trifft auch auf das Polymer PPI **30-3** zu.

Ein anderes Problem tritt bei der Bestimmung von  $P_n$  für die Polymere PPI **30** über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf, da die Endgruppen der Polyamine durch nucleophile Substitution ausgetauscht werden können. Dadurch wird die Tosylat-Endgruppe bei den PFPI **4a** unter den Bedingungen der Hydrolyse durch eine Hydroxidgruppe ersetzt. Deshalb liegen im PPI **30** keine aromatischen Protonen mehr vor, die für die Ermittlung von  $P_n$  über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie<sup>20</sup> aber notwendig sind. Somit konnten für PPI **30-1** und **30-3** keine  $P_n$  berechnet werden.

Für PPI **30-1** konnte jedoch durch ESI-MS der  $P_n$  (Tab. 4-6, 6. Reihe;  $P_n = 11,19$ ) ermittelt werden und stimmt annähernd mit dem des Präpolymers PFPI **4a-1** (Tab. 4-6, 6. Reihe;  $P_n = 11,87$ ) überein. Da die Ergebnisse von der Hydrolyse von PAEI **3f** und PFPI **4a-1** sowohl für die Daten aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als auch ESI-MS keine Hinweise auf einen thermischen Abbau der Polyamine zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass auch der  $P_n$  des PPI **30-3** annähernd mit dem des Präpolymers PFPI **4a-3** übereinstimmt.

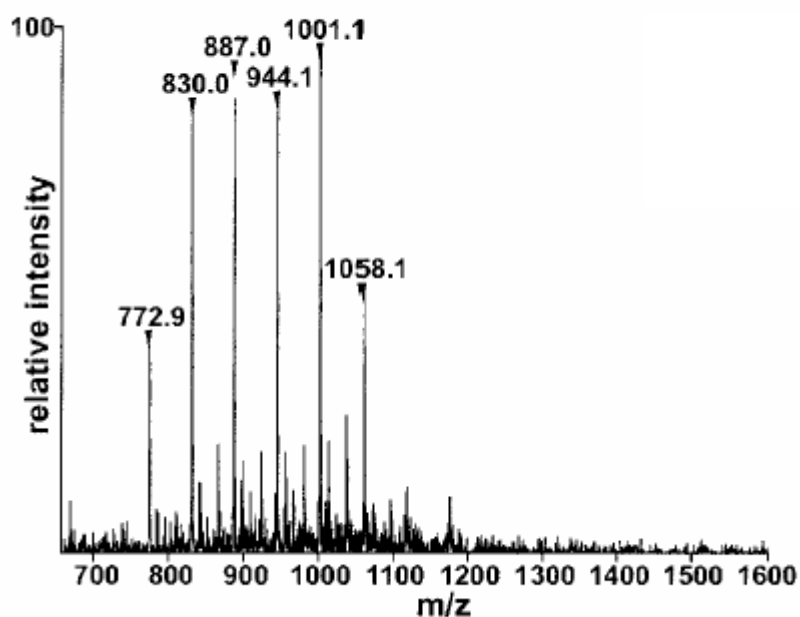
Obwohl die Bestimmung von  $M_n$  und  $P_n$  teilweise problematisch ist, ist es über die Kombination von ESI-MS,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, der Ausbeute und den ermittelten Ergebnissen für die Präpolymere möglich, entsprechende Aussagen über  $M_n$  und  $P_n$  und damit der Eignung dieser Synthesroute zu treffen. Ein wichtiges Ergebnis aus dieser Analyse ist, dass kein Polymerabbau durch die Bedingungen bei der Hydrolyse erfolgt. Somit wird sowohl der bei den Präpolymeren bestimmte Polymerisationsgrad als auch die niedrige Polydispersität durch diese Reaktion nicht beeinflusst. Jedoch hat sich gezeigt, dass bei den Polyaminen mit kleinem

---

<sup>20</sup> Für die Bestimmung von  $P_n$  wird das Integral der aromatischen Protonen des Initiators ins Verhältnis zu dem Integral der aliphatischen Protonen aus den Monomerbausteinen gesetzt.

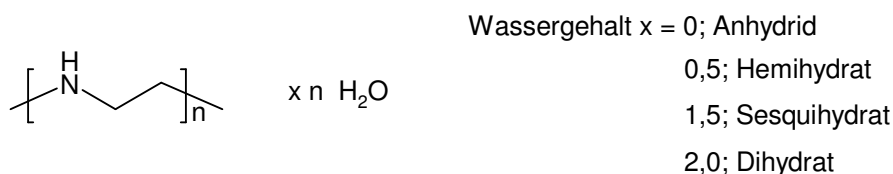


Polymerisationsgrad ( $P_n < 15$ ) das Molekulargewicht durch die Aufarbeitung zu höheren Werten verschoben wird. Dies sollte sich auch auf die Polydispersität auswirken. Trotzdem ist die gewählte Reaktionsführung über die Darstellung der Präpolymere PAEI **3f** bzw. PFPI **4a** mit der anschließenden Hydrolyse dieser Polymere geeignet, um lineares PEI **29** und PPI **30** in größeren Mengen zu synthetisieren. Ein weiterer Vorteil der Syntheseroute ist, dass die erhaltenen Verbindungen den aus Diatomeen isolierten Polyaminen in ihrer Polydispersität sehr ähneln. Dies wird besonders deutlich, wenn man die ESI-MS-Spektrum von den Präpolymeren PAEI **3f** (beispielsweise Abb. 4-21; ESI-MS-Spektrum von PAEI **3f-1**) und PFPI **4a** als auch der hydrolysierten Verbindungen PEI **29** (beispielsweise Abb. 4-24; ESI-MS-Spektrum von PEI **29-1**) und PPI **30** mit den ESI-MS-Spektren aus den Arbeiten von Sumper und Kröger et al. vergleicht (beispielsweise Abb. 4-26; ESI-MS-Spektrum der aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* isolierten Polyamine) [18].



**Abb. 4-26:** ESI-MS-Spektrum der aus der Kieselalge *Cylindrotheca fusiformis* isolierten Polyamine [18].

PEI **29** ist in der Lage unterschiedliche Hydrate auszubilden. Für dieses lineare Polymer gibt es neben dem Anhydrid noch drei weitere Hydrate. Hierbei handelt es sich um das Hemi-, Sesqui- und Dihydrat (Abb. 4-27).

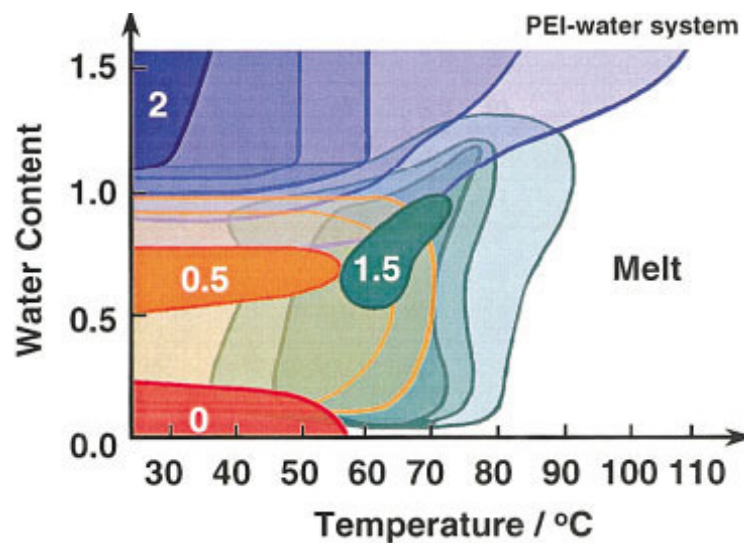


**Abb. 4-27:** Strukturformel des Anhydrids und der Hydrate von PEI **29**.

Die Bildung dieser Hydrate hängt von der Temperatur und dem Wassergehalt  $x$  ab [126]. Beispielsweise hat das nahezu vollständig getrocknete Anhydrid einen Schmelzpunkt von ca.  $60^\circ\text{C}$ , wobei keine weiteren Umwandlungs- oder Schmelzpunkte beobachtet werden. Liegt hingegen eine kleine Menge an Wasser im Anhydrid<sup>21</sup> vor, so erfolgt ein Phasenübergang vom Anhydrid zum Hemihydrat bei ca.  $50^\circ\text{C}$ . Das Hemihydrat wird dann bei höheren Temperaturen im Bereich von  $\sim 60^\circ\text{C}$  in das Sesquihydrat überführt, das selbst erst bei über  $80^\circ\text{C}$  schmilzt. Bei einem höheren Wassergehalt im PEI ( $x = 0,72$ ) findet man bei Raumtemperatur kein Anhydrid, sondern hauptsächlich das Hemihydrat. Dies wird ebenfalls beim Erwärmen in das Sesquihydrat überführt und schmilzt bei über  $75^\circ\text{C}$ , was niedriger ist als die Schmelztemperatur bei dem geringeren Wassergehalt ( $x = 0,14$ ). Bei einem Wassergehalt von  $x = 0,87$  tritt erstmals das Dihydrat auf. Jedoch wird dieses bei höheren Temperaturen in das Sesquihydrat überführt. Erst ab einem Wassergehalt von  $x = 1,14$  liegt bei Raumtemperatur nur noch das Dihydrat vor. Eine Phasenumwandlung in das Sesquihydrat erfolgt bei diesem Wassergehalt bei ca.  $75^\circ\text{C}$ . Eine solche Phasenumwandlung wird allerdings bei einem Wassergehalt oberhalb von  $x = 1,49$  nicht mehr beobachtet. Das Dihydrat schmilzt bei ca.  $110^\circ\text{C}$ . Diese Zusammenfassung der Arbeiten von HASHIDA et al verdeutlicht das komplexe thermische Verhalten von PEI. Noch anschaulicher wird dies anhand des Phasendiagramms von HASHIDA et al., in dem die Phasenumwandlungen der unter-

<sup>21</sup> Wassergehalt  $x = 0,14$ ; Bei dieser Probe von HASHIDA et al. handelt es sich um eine Mischung des Anhydrids, Hemi- und Sesquihydrates bei Raumtemperatur.

schiedlichen Hydrate bei den entsprechenden Temperaturen und Wassergehalten dargestellt sind (Abb. 4-28) [126].



**Abb. 4-28:** Phasendiagramm von PEI (Anhydrid und verschiedene Hydrate) als Funktion von Wassergehalt  $x$  und Temperatur nach HASHIDA et al. [126]. In den Bereichen innerhalb des Diagramms mit den weißen Zahlen 0, 0.5, 1.5 und 2 findet man die reinen Formen des Anhydrids, Hemi-, Sesqui- und Dihydrats.

**Tab. 4-6:** Ergebnisse zu den DSC-Messungen von PEI **29**. (Heizrate 10°C/min)

Probe	$T_g^a$ [°C]	$T_{U,1}^b$ [°C]	$T_{U,2}^c$ [°C]	$T_{U,3}^d$ [°C]	$T_{U,4}^e$ [°C]	Smp. <sup>f</sup> [°C]
<b>29-1</b>	-45 bis -43	-	50	61-62	67	84-87
<b>29-2</b>	-45	-	48	-	65-69	84-85
<b>29-3</b>	-33 bis -37	28-30/ 33-36	-	56	-	77-78
<b>29-4</b>	-32 bis -37	-	53	58-60	69	80
<b>29-5</b>	-36	32-33/ 36-39	-	-	67	95-98

a)  $T_g$  = Glas temperatur; b)  $T_{U,1}$  = Umwandlungstemperatur vom Anhydrid in ein Gemisch aus Hemi- und Sesquihydrat; c)  $T_{U,2}$  = Umwandlungstemperatur vom Anhydrid ins Hemihydrat; d)  $T_{U,3}$  = Umwandlungstemperatur vom Hemihydrat ins Sesquihydrat; e)  $T_{U,4}$  = Umwandlungstemperatur vom Dihydrat ins Sesquihydrat; f) Smp. = Schmelztemperatur vom Sesquihydrat

Die synthetisierten PEI **29** wurden im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Dies scheint nicht auszureichen, um die Polymere in das Anhydrid zu überführen, wie sich bei der thermischen Untersuchung mittels DSC gezeigt hat. Denn bei beiden Aufheizkurven wurden mehrere endotherme Peaks gemessen, die sowohl einer Glasktemperatur und diversen Schmelz- und Umwandlungstemperaturen zugeordnet werden können (Tab. 4-6).

Auch hier werden wie bei PAEI **3f** tiefere Glasktemperaturen für die kurzkettigen Polymere PEI **29-1** und **29-2** ( $P_n = 11,87$  und  $P_n = 12,48$ , vgl. Tab. 4-5) von  $-45^\circ\text{C}$  bis  $-43^\circ\text{C}$  gemessen (Tab. 4-6, Spalte 2). Die Glasktemperaturen der längerkettigen PEI **29-3** bis **29-5** ( $P_n > 18$ , vgl. Tab. 4-5) liegen zwischen  $-37$  bis  $-32^\circ\text{C}$  (Tab. 4-6).

Bei der ersten Aufheizkurve wird bei allen Proben vom PEI **29** bis auf PEI **29-5** bei dem Schmelzpunkt des Sesquihydrates ( $76^\circ\text{C} > \text{Smp.} < 88^\circ\text{C}$ ) der stärkste Peak beobachtet. Daher scheint dieses Hydrat ein Hauptbestandteil in den Polymeren **29-1** bis **29-4** zu sein. Bei PEI **29-5** hingegen wird das stärkste Signal bei  $95-98^\circ\text{C}$  gemessen. Eine solch hohe Schmelztemperatur tritt nur dann auf, wenn der Hauptbestandteil des Polymers aus dem Dihydrat besteht. Jedoch muss auch noch das Sesquihydrat vorliegen, da nicht der Schmelzpunkt des Dihydrates von  $110^\circ\text{C}$  gemessen wird.

Erst bei der zweiten bzw. dritten Aufheizkurve treten stärkere Signale bei den Umwandlungstemperaturen  $T_{U,1}$ ,  $T_{U,2}$  oder  $T_{U,3}$  auf. Bei  $T_{U,1}$  bzw.  $T_{U,2}$  erfolgt die Phasenumwandlung vom Anhydrid in ein Gemisch aus Hemi- und Sesquihydrat bzw. ins Hemihydrat, während es sich bei  $T_{U,3}$  um die Umwandlungstemperatur von Hemi- ins Sesquihydrat handelt. Daher sind der Anteil an Anhydrid, Hemi- oder Dihydrat in den Proben **29-1** bis **29-4** geringer als an Sesquihydrat. Jedoch ist mit der DSC-Untersuchung nicht möglich den genauen Anteil der Hydrate im PEI zu bestimmen. Hierfür würde sich die thermogravimetrische Analyse oder die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) anbieten [126].

Ein ähnlich komplexes thermisches Verhalten kann auch für PPI angenommen werden, da hier ebenfalls mehrere endotherme Peaks bei den DSC-Untersuchungen gemessen wurden. Bereits SAEGUSA et al. berichten, dass der Schmelzpunkt des PPI vom Wassergehalt abhängt [92]. Bei einem Wassergehalt von 9,3 Gew. % liegt der Schmelzpunkt nach den Ergebnissen von SAEGUSA et al. bei  $74-76^\circ\text{C}$ , während bei einem Wassergehalt von 17 Gew. % das PPI nach SAEGUSA et al. bei  $81-84^\circ\text{C}$  schmilzt. Auch bei den hergestellten PPI-Polymeren **30** wird ein endothermer Peak

um 71°C gemessen. Zudem wurden oberhalb dieser Temperatur noch weitere endotherme Peaks beobachtet, allerdings treten diese bei 87-91°C, 96-99°C und 103-107°C auf. Daher ist möglicherweise der Wassergehalt der synthetisierten PPI **30** höher als 17 Gew. %. Um dies festzustellen, müssten eingehendere Untersuchungen (z.B. thermogravimetrische Analysen) durchgeführt werden. Damit könnte man klären, welche Hydrate PPI **30** bildet und welche Phasenumwandlungen bei den unterschiedlichen Temperaturen auftreten. Allerdings wurde dies im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt und somit können die weiteren Peaks, die bei der Messung mittels der DSC auftraten, keine Phasenumwandlungstemperaturen eindeutig zugeordnet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die alkalische Hydrolyse der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a** zu PEI **29** und PPI **30** eine einfache Methode ist, um lineare Polyamine auch in größeren Mengen herzustellen. Außerdem sind die Synthesebedingungen ausreichend mild, um den Kettenabbau zu unterdrücken. Die Bestimmung von  $P_n$  über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie für PPI **30** ist allerdings nicht möglich, da die Tosylat-Endgruppe substituiert wird. Darüber hinaus bilden sowohl PEI **29** als auch PPI **30** unterschiedliche Hydrate aus und zeigen deshalb ein sehr komplexes thermisches Verhalten. Mit Hilfe des Phasendiagramms für PEI von HASHIDA et al. war es möglich, die gemessenen endothermen Peaks bei der DSC-Untersuchung unterschiedlichen Phasenumwandlungen zuzuordnen. Für PPI **30** liegt kein entsprechendes Phasendiagramm vor, weshalb keine eingehendere Interpretation der DSC-Daten dieser Polymere erfolgen konnte.

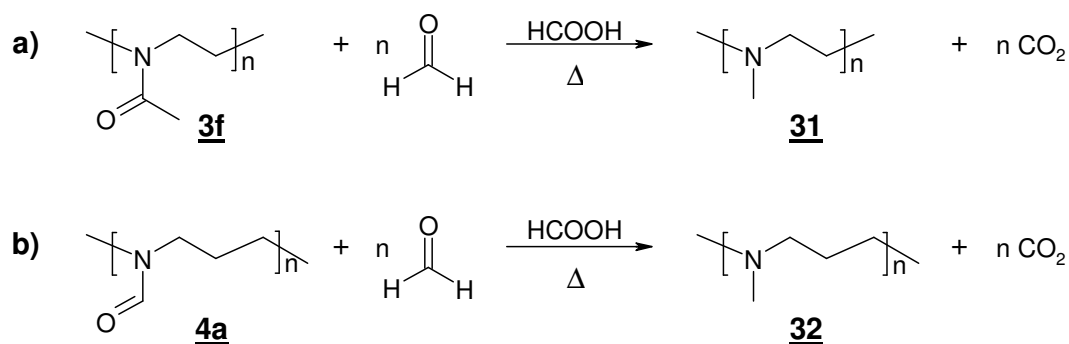
#### 4.2.5 Darstellung von PMEI **31** und PMPI **32**

In der Natur kommen hauptsächlich die methylierten Derivate der Polyamine vor [18]. Deshalb wurden aus den Präpolymeren PAEI **3f** und PFPI **4a** die entsprechenden Polyamine PMEI **31** und PMPI **32** über reduktive Methylierung synthetisiert (vgl. Abb. 4-29). Die Reaktionsbedingungen sind dabei denen der Methylierung von Aminen nach LEUKART-WALLACH sehr ähnlich [91, 127]. Bei der reduktiven Methylierung wird das Präpolymer in einem Überschuss an Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure<sup>22</sup> gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Dabei wird das Salz

---

<sup>22</sup> Verhältnis von Präpolymer/ Formaldehyd/ Ameisensäure = 1/5/10

des methylierten Polyamins erhalten. Durch Anionenaustausch wird das methylierte Polyamin freigesetzt.



**Abb. 4-29:** Darstellung von a) PMEI **31** und b) PMPI **32** über reduktive Methylierung [91].

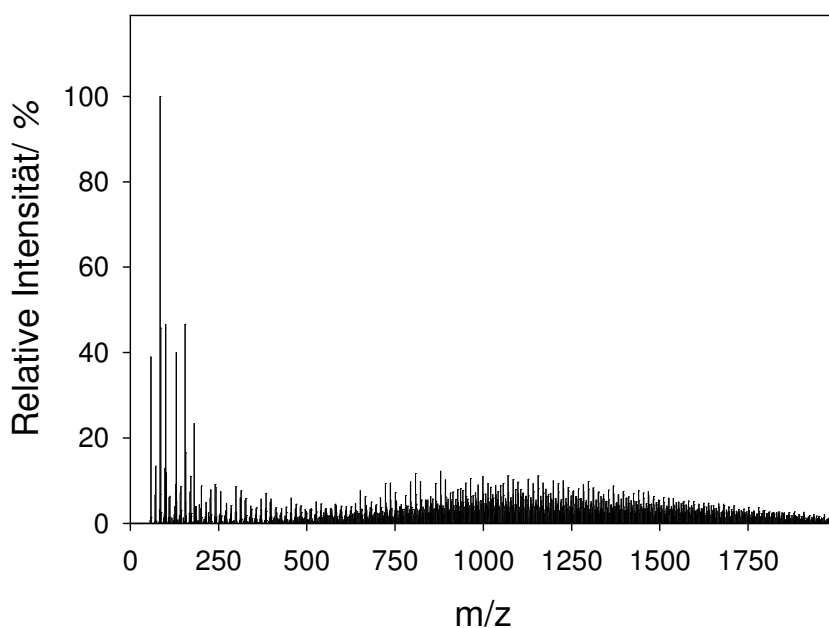
Bei der Herstellung von PMEI **31** und PMPI **32** über reduktive Methylierung wurden sehr hohe Ausbeuten erzielt (vgl. Tab. 4-7). Somit werden bei der Synthese bzw. der anschließenden Aufarbeitung weder kurz- oder langkettige Polyaminmoleküle abgetrennt. Daher sollte der Polymerisationsgrad  $P_n$  der methylierten Polyamine PMEI **31** und PMPI **32** denen der Präpolymere sehr ähneln. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie für PMEI **31** bestätigt (vgl. Tab. 4-7). Die Differenz von  $P_n$  zwischen dem Präpolymer PAEI **3f** und dem Polyamin PMEI **31** liegt unterhalb von  $\Delta P_n = 1,1$  und damit im Rahmen des Fehlers für diese Bestimmungsmethode.

**Tab. 4-7:** Ergebnisse zur Methylierung der Präpolymere zu PMEI **31** und PMPI **32**

Probe	Präpolymer	$P_n$ vom Präpolymer	$M_n$ [g/mol] aus $^1\text{H}$ -NMR	$P_n$ aus $^1\text{H}$ -NMR	Ausbeute [%]
<b>31-1</b>	<b>3f-1</b>	8,24	584	8,34	98
<b>31-2</b>	<b>3f-3</b>	21,73	1410	22,80	98
<b>31-3</b>	<b>3f-4</b>	43,00	2538	42,56	97
<b>32-1</b>	<b>4a-1</b>	11,87	n. b.	n. b.	74
<b>32-2</b>	<b>4a-2</b>	13,77	n. b.	n. b.	96
<b>32-3</b>	<b>4a-3</b>	24,29	n. b.	n. b.	96

Für die Polymere PMPI **32** ist es nicht möglich  $P_n$  über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu ermitteln. Genauso wie bei PPI **30** wird die Tosylat-Endgruppe unter den Reaktionsbedingungen abgespalten. Deshalb kann über Endgruppenanalyse  $P_n$  nicht bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.2.4). Jedoch deuten die Ergebnisse aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie für PMEI **31** daraufhin, dass  $P_n$  nach der reduktiven Methylierung erhalten bleibt und somit kein Kettenabbau auftritt. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Synthese von PMPI **32** keine Abbaureaktionen auftreten und auf  $P_n$  des Präpolymers PFPI **4a** zurückgegriffen werden kann.

Als weitere Untersuchungsmethode von  $P_n$  der methylierten Polyamine wurde auch ESI-MS eingesetzt. Allerdings treten neben den in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 erwähnten Schwierigkeiten noch weitere Probleme auf. Bei den Spektren von PMEI **31** und PMPI **32** beobachtet man sehr viele schwache Signale (vgl. Abb. 4-30). Dies könnte auf eine zu geringe Oberflächenaktivität der Polymere weisen oder in den Proben liegt zuviel Salz vor [123]. Daher ist keine sinnvolle Auswertung der ESI-MS-Daten möglich und es gelingt nicht über diese Methode  $P_n$ -Werte zu bestimmen. Infolgedessen kann nur auf die Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei PMEI **31** bzw. die Daten der Präpolymere PFPI **4a** für PMPI **32** zur Ermittlung der Kettenlänge der methylierten Polyamine zurückgegriffen werden.



**Abb. 4-30:** ESI-MS-Spektrum von PMPI **32-2** (Lösungsmittel: Methanol)

Zum thermischen Verhalten der Polyamine PMEI **31** und PMPI **32** wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt. Bei beiden Verbindungen wird nur ein endothermes Signal gemessen, der einem Glasübergang zugeordnet werden kann. Für die länger-kettigen Polymere PMEI **31-2** und **31-3** ( $P_n > 22$ ) liegt dieser Wert bei 7-12°C, während die PMEI-Probe **31-1** mit  $P_n = 8,34$  eine Glasktemperatur von -43 bis -41°C aufweist (Tab. 4-8). Diese Temperaturdifferenz kann, wie bei PAEI **3f** und PFPI **4a**, auf den Unterschied im  $P_n$  zurückgeführt werden [80, 124]. Auch die ansteigenden Glasktemperatzen von PMPI **32** können mit dem zunehmenden  $P_n$  begründet werden. Für PMPI **32-1** mit dem kleinsten  $P_n$ -Wert ( $P_n \approx 12$ ) wird die niedrigste Glasktemperatur von -74 bis -73°C gemessen, während für PMPI **32-3** mit  $P_n \approx 25$  die höchste Glasktemperatur von 24-25°C ermittelt wird. Die Probe PMPI **32-2** mit einem  $P_n$  von ca. 14 liegt mit der Glasktemperatur zwischen diesen beiden Werten bei -51 bis -50°C. Wie bei PAEI **3f** und PFPI **4a**, tritt auch hier bei geringen Unterschieden von  $P_n$  zwischen PMPI **32-1** und **32-2** ( $\Delta P_n \approx 2$ ) eine relativ hohe Differenz der Glasktemperatur ( $\Delta T = 23^\circ\text{C}$ ) auf (vgl. Abschnitt 4.2.3).

**Tab. 4-8:** Die gemessenen Glasktemperatzen von PMEI **31** und PMPI **32**.

PMEI <b>31</b>	$P_n$	$T_g$ [°C]	PMPI <b>32</b>	$P_n$ (PFPI <b>4a</b> )	$T_g$ [°C]
<b>31-1</b>	8,34	-41 bis -43	<b>32-1</b>	11,87	-73 bis -74
<b>31-2</b>	22,80	7 bis 12	<b>32-2</b>	13,77	-50 bis -51
<b>31-3</b>	42,56	6 bis 8	<b>32-3</b>	24,29	24 bis 25

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die reduktive Methylierung der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a** eine einfache Methode zur Darstellung von größeren Mengen an linearen methylierten Polyaminen ist. Wie bei der Hydrolyse der Präpolymere wurde auch hier kein Kettenabbau beobachtet. Damit ist es über die gewählte Syntheseroute möglich methylierte Polyamine herzustellen, die mit den aus den Kieselalgen isolierten Verbindungen vergleichbar sind.



#### 4.2.6 Darstellung der linearen Polyamine über eine sequentielle Syntheseführung

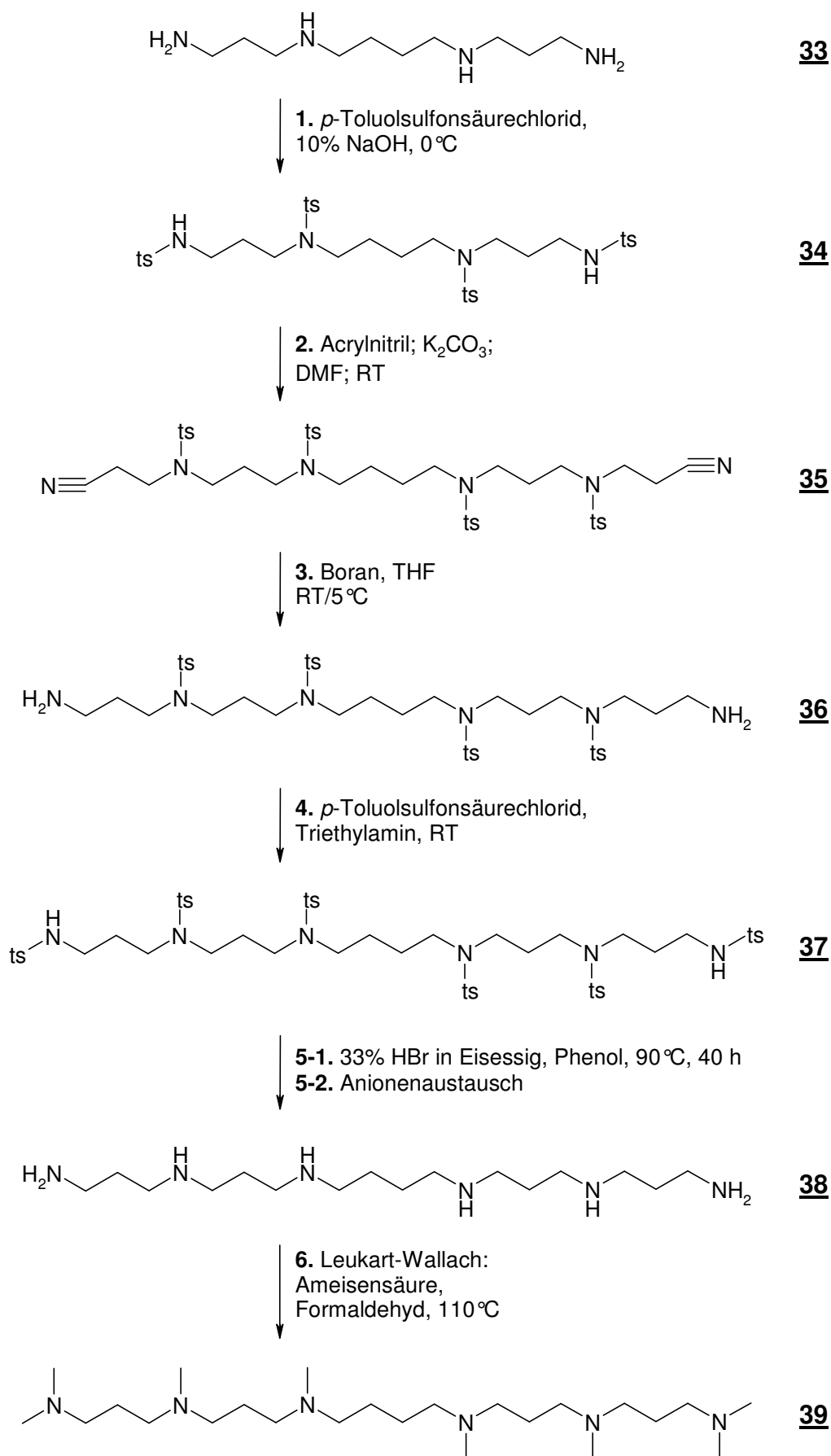
Eine weitere Möglichkeit um kurzkettige, lineare Polyamine zu synthetisieren, ist der stufenweise Aufbau ausgehend vom natürlich vorkommenden und kommerziell erhältlichen Spermin **33** (4,9-Diazadodecan-1,12-diamin; vgl. Abb. 4-31). Für die Darstellung entsprechender Verbindungen wird auf die Arbeit von KRUEGER zurückgegriffen (vgl. Abb. 4-31, Stufe 1. bis 5.) [128]. Dabei lehnt sich die erste Stufe von KRUEGER selbst an eine Vorschrift von BERGERON et al. an [129].

Bei der ersten Stufe werden die primären und sekundären Amingruppen durch *p*-Toluolsulfonsäurechlorid geschützt, damit im Anschluss eine selektive Kettenverlängerung an den terminalen Amidgruppen des *N,N'*,4,9-Tetratosyl-4,9-diazadodecan-1,12-diamin **34** erfolgen kann. Bei der Tosylierung wurde im vorliegenden Fall eine Ausbeute von 77 % erreicht.

Für die weiteren Synthesen (Abb. 4-31, Stufen 2 bis 5) lehnt sich die Vorschrift von KRUEGER an die Arbeiten von DIETRICH et al. an [128, 130]. Deshalb soll sowohl ein Vergleich der eigenen Ergebnissen mit denen von KRUEGER als auch mit denen von DIETRICH et al. erfolgen.

Als zweite Stufe erfolgt eine selektive Kettenverlängerung in Form einer Cyanethylierung, bei der Acrylnitril unter Basenkatalyse von Kaliumcarbonat an die Tetratosyl-Verbindung **34** addiert wird (Abb. 4-31, Stufe 2.). Die Reaktion verläuft annähernd quantitativ und die Ausbeute beträgt 95 %. Damit liegt sie weit oberhalb der in der Literatur angegebenen Ausbeute von 61 % bei KRUEGER [128] und 58 % bei DIETRICH et al. [130]. Jedoch können im Produkt **35** noch Verunreinigungen vorliegen, da es nicht wie bei DIETRICH et al. säulenchromatographisch gereinigt wurde [130]. Auf eine Aufreinigung wurde verzichtet, da auch bei KRUEGER keine Aufarbeitung vorgenommen wurde [128].

Das erhaltene Dinitril 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-dinitril **35** wird über eine Hydroborierung-Hydrolyse zum Diamin 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin **36** reduziert (Abb. 4-31, Stufe 3.). Das Produkt ist nicht luftbeständig und kann deshalb nicht säulenchromatographisch gereinigt werden. Daher kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass noch Verunreinigungen im Produkt vorkommen. Die Ausbeute des hochviskosen, ockerfarbenen Produkts beträgt 82 % und liegt auch hier über den Literaturangaben von 76 % eines gelbbraunen Öls [128].

Abb. 4-31: Syntheseweg zur Darstellung von HAD **38** und MHAD **39**.

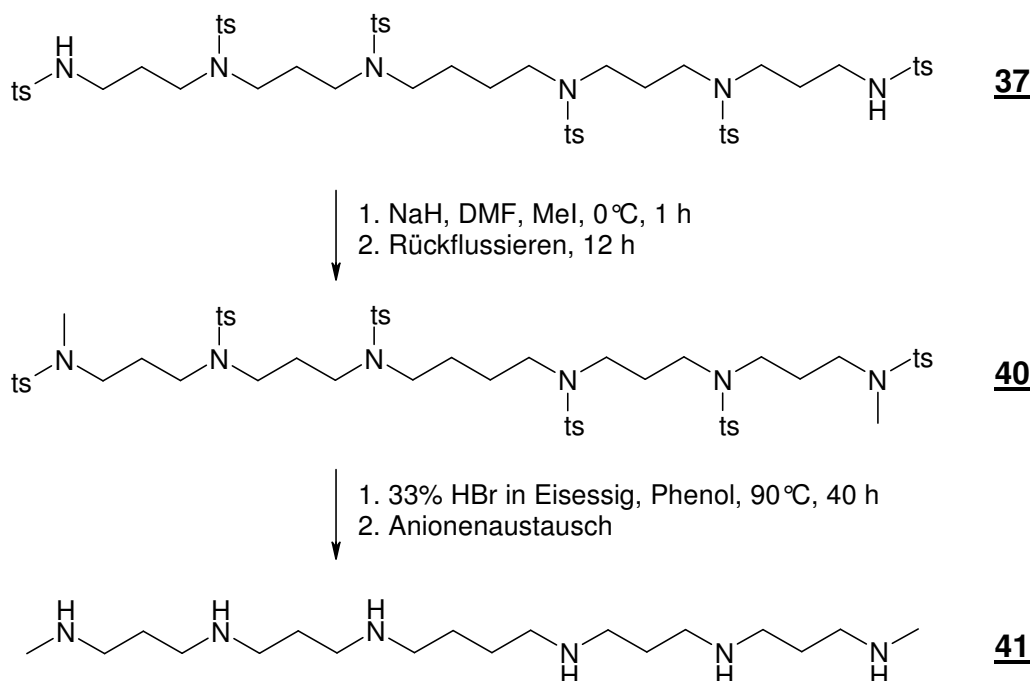
Um eine Aufreinigung und weitere Reaktionen zu ermöglichen, müssen erneut durch Tosylierung die primären Amingruppen geschützt werden (Abb. 4-31, 4. Stufe). Für das erhaltene Produkt *N,N',4,8,13,17*-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37** sind laut Literatur Ausbeuten von 94 % [128] bzw. 92 % [130] möglich. Jedoch konnte dieser Wert im eigenen Versuch nicht erreicht werden, sondern lag bei 65 %. Durch Säulenchromatographie wurden größere Mengen an Verunreinigung abgetrennt, die wahrscheinlich bereits aus dem Edukt **36** stammten.

Mit dem erhaltenen Produkt *N,N',4,8,13,17*-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37** wird eine Sulfonamidspaltung mit Bromwasserstoff durchgeführt (Abb. 4-31, Stufe 5-1.). Durch anschließenden Anionenaustausch gewinnt man das 4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin (Hexaazadocosan; HAD; Abb. 4-31, Stufe 5-2.) **38** als ein beiges Wachs (Smp. = 61°C) in einer Ausbeute von 96 %. Diese liegt etwas höher als die in der Literatur angegebenen Werte, die bei KRUEGER 86 % und bei DIETERICH et al. 92 % betragen. Die Werte zeigen, dass diese Reaktion annähernd quantitativ verläuft und gut für die Sulfonamidspaltung geeignet ist.

Aus Kieselalgen wurden meistens die methylierten Varianten der Polyamine isoliert [18]. Deshalb soll HAD **38** in das vollständig methylierte Derivat *N,N,N',N',4,8,13,17*-Octamethyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin (MHAD) **39** überführt werden. Jedoch kann hierfür nicht auf die Arbeiten von KRUEGER oder DIETRICH et al. zurückgegriffen werden [128, 130]. Deshalb soll für die Methylierung die bekannte Leukart-Wallach-Reaktion angewendet werden, die der reduktiven Methylierung von PAEI **3f** zu PEI **29** bzw. PFPI **4a** zu PPI **30** sehr ähnelt. Als Produkt erhält man ein hochviskoses beiges Öl ( $T_g = -27$  bis  $-29^\circ\text{C}$ ) in einer Ausbeute von 44 %. Diese liegt unterhalb der Ausbeuten, die bei der reduktiven Methylierung von PAEI **3f** zu PEI **29** bzw. PFPI **4a** zu PPI **30** gefunden wurden (74 bis 98 % vgl. Kapitel 4.2.5).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die obigen Synthesen sehr gut durchzuführen sind und dabei gute Ausbeuten erzielt werden. Über die gesamte Reaktionsführung, ausgehend vom Spermin bis hin zum MHAD, ist eine Ausbeute von 17 % (overall yield) möglich. Ein weiterer Vorteil ist, dass am Produkt *N,N',4,8,13,17*-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37** eine weitere selektiven Kettenverlängerung mit Acrylnitril durchgeführt werden könnte, um durch anschließende Hydroborierung-Hydrolyse, Schützung mit *p*-Toluolsulfonsäure und Sulfonamidspaltung in das entsprechende Polyamin 4,8,12,17,21,25-Hexaazaoccta-

eicosan-1,28-diamin zu überführen. Dadurch können annähernd beliebig lange Polyamine hergestellt werden.



**Abb. 4-32:** Synthese von *N,N'*-Dimethyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **41**.

Auch eine Modifizierung der Verbindung *N,N'*,4,8,13,17-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37** mit Methyljodid sollte möglich sein (vgl. Abb. 4-32) [129]. Dadurch würde eine Methylgruppe an den sekundären Sulfonamid-funktionalisierten Kohlenstoff eingeführt (vgl. Abb. 4-32; Verbindung **40**). Durch eine anschließende Sulfonamidspaltung würde man die Verbindung *N,N'*-Dimethyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **41** erhalten, in der nur sekundäre Amingruppen auftreten. Diese Modifizierung ist allerdings nicht über reduktive Methylierung zugänglich, da die Sulfonamide nicht nucleophil und somit nicht reaktiv genug sind.

Damit ergibt sich, dass die sequentielle Syntheseführung für den Aufbau linearer, kurzkettiger Polyamine geeignet ist. Durch Variationen und Modifikationen ist hier eine große Bandbreite verschiedenster Polyamine zugänglich. Allerdings ist der stufenweise Aufbau sehr zeitaufwendig und die Ausbeute - bedingt durch die vielen Reaktionsschritte - im Vergleich zu einer Polymerisation sehr gering. Vorteilhaft ist aber, dass man ein definiertes Produkt mit bestimmter Kettenlänge erhält und

nicht eine Verteilung von Polyaminen unterschiedlicher Kettenlängen. Jedoch handelt es sich bei den aus den Diatomeen isolierten Polyaminen ebenfalls um ein Gemisch aus Polyaminen mit unterschiedlicher Kettenlänge, weshalb dies nur bedingt ein Nachteil für die Darstellung über eine Polymerisation ist [18]. Nichtsdestoweniger hat die sequentielle Syntheseführung ihre Berechtigung, da mit definierten Verbindungen die Eigenschaften der Polyamine in Lösung (z.B. Untersuchungen zur Bildung von Micellen oder Aggregaten) exakter erforscht werden können und der Einfluss der Kettenlänge auf die Kieselsäurekondensation gezielt überprüft werden kann.

#### 4.2.7 Zusammenfassung

Für die Darstellung linearer Polyamine wurden zwei Wege gewählt. Eine Möglichkeit lineare Polyamine herzustellen, ist die CROP, bei der das Präpolymer PAEI **3f** bzw. PFPI **4a** synthetisiert wird. Durch anschließende Hydrolyse oder reduktive Methylierung sind die linearen Polyamine PEI **29** bzw. PPI **30** und die methylierten Derivate PMEI **31** und PMPI **32** zugänglich. Über diese relativ einfache Syntheseführung können größere Mengen an entsprechenden Polymeren erhalten werden. Außerdem kann mit diesem Verfahren die Kettenlänge der Polymere maßgeschneidert werden. Allerdings bekommt man über diesen Weg nicht ein Polyamin mit einer bestimmten Kettenlänge, sondern ein Polymer mit einer Molekulargewichtsverteilung. Hinsichtlich der Tatsache, dass die aus den Kieselalgen isolierten Polyamine ebenfalls eine Variation der Kettenlänge aufweisen, ist dies kein Nachteil [18]. Jedoch könnte die Untersuchung des Verhaltens der Polyamine im wässrigen Medium durch die Verteilung erschwert werden. Deshalb sind die Polyamine aus der sequentiellen Syntheseführung wahrscheinlich besser für solche Untersuchungen geeignet. Auf diesem Weg sind monodisperse Verbindungen mit wohldefinierter Struktur zugänglich. Zudem lassen sich über diese Syntheseführung neben HAD **38** oder MHAD **39** durch geeignete Variation der Edukte eine große Bandbreite an unterschiedlichen Polyaminen darstellen.

### 4.3 Synthese von amphiphilen Polyaminen

#### 4.3.1 Octadecyl-Poly[(*N*-acetyl)-*N*-ethylenimin] (Octadecyl-PAEI) 44

Die aus den Diatomeen isolierten Polyamine haben einen Einfluss auf die Kieselsäurekondensation [12, 14, 18, 19, 35, 36]. Außerdem besitzen sie oberflächenaktive Eigenschaften und scheinen deshalb eine signifikante Wirkung auf die Strukturbildung der Silicate zu zeigen [14, 19].

Auch andere oberflächenaktive Verbindungen werden zur Herstellung von strukturierten Silicaten eingesetzt. Beispielsweise werden Tenside zur Synthese von Zeolithen oder mesoporösen Materialien eingesetzt [44, 49-51]. Außerdem konnten bereits mikroporöse Silicate dargestellt werden, die ähnliche Strukturen aufweisen wie die Schalen von Diatomeen oder Radiolaren [2, 131]. Für diese Synthesen wurden Alkylsaccharide verwendet. Jedoch erfolgte die Darstellung solcher Silicatstrukturen bei einem pH-Wert von 2. Dieser ist sehr viel niedriger als der natürlich vorkommende pH-Wert in den SDVs<sup>23</sup> der Diatomeen (vgl. Kap. 3.1.2).

Bei den hier genannten organischen Verbindungen handelt es sich immer um amphiphile Substanzen. Diese sind in der Lage Micellen zu bilden und verfügen darüber hinaus über strukturdirigierende Eigenschaften. Der Einfluss der amphiphilen Verbindungen auf die Kinetik und Strukturbildung von Silicaten wurde bereits untersucht und erste Mechanismen entwickelt (vgl. Kap. 3.2.2). Auch für die Biomineralisation von Silicaten sind entsprechende Theorien entwickelt worden (vgl. Kap. 3.2.5 bis Kap. 3.2.9). Beispielsweise wird beim Phasen-Separations-Modell nach SUMPER die Bildung der hochstrukturierten Exoskelette der Kieselalgen auf die oberflächenaktiven Eigenschaften der Polyamine zurückgeführt (vgl. Kap. 3.2.9).

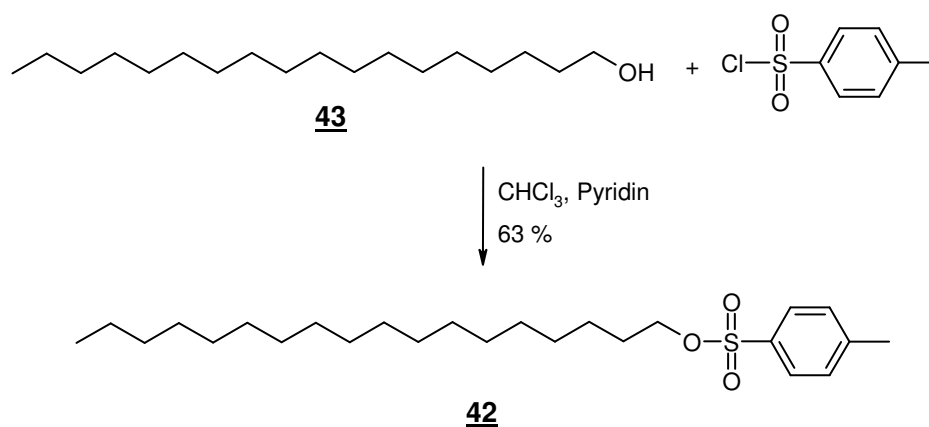
Um den amphiphilen Charakter und die Oberflächenaktivität der Polyamine zu erhöhen, sollen synthetische Alkyl-Polyamine hergestellt werden. Diese nichtionischen Tenside sollten in der Lage sein, Micellen oder andere supramolekulare Aggregate auszubilden. Dadurch könnte die Wirkung auf die Strukturbildung der Kieselsäure verbessert und der Einfluss auf die Kieselsäurekondensation systematisch untersucht werden.

Ein amphiphiles Polyamin kann durch Verwendung eines Initiators mit einer langen Alkylkette aufgebaut werden. Als Alkylinitiator wurde *p*-Toluolsulfonsäure-octadecylester 42 ausgewählt (vgl. Abb. 4-33). Die Synthese erfolgt über eine

---

<sup>23</sup> In den SDVs (silica deposition vesicles) werden die Schalen der Kieselalgen gebildet.

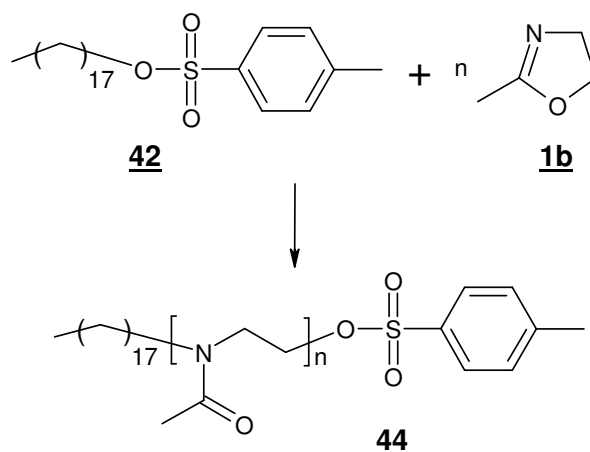
Veresterung von 1-Octadecanol **43** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zum weißen kristallinen Alkylinitiator **42**.



**Abb. 4-33:** Darstellung des Alkylinitiators *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42** über eine Veresterung von 1-Octadecanol **43** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid.

Üblicherweise wird der Alkohol bei Veresterungen im Überschuss zugegeben [127]. Jedoch stellte sich heraus, dass 1-Octadecanol **43** nur schwer vom Alkylinitiator **42-a** abgetrennt werden kann. Allerdings ist eine vollständige Abtrennung nötig, da der Alkohol die kationisch-ringöffnende Polymerisation abbrechen kann. Deshalb wird die Synthese optimiert, in dem *p*-Toluolsulfonsäurechlorid im Überschuss eingesetzt wird. Das nicht umgesetzte Säurechlorid kann durch Umkristallisation vollständig abgetrennt werden und der reine Alkylinitiator *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42-b** wird in einer Ausbeute von 63 % bezogen auf 1-Octadecanol **43** erhalten.

Mit dem Alkylinitiator **42** wird die kationisch-ringöffnende Polymerisation von MeOzo **1b** initiiert (Abb. 4-34). Für Octadecyl-PAEI **44-1** wird *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42-a** aus der nicht optimierten Alkylinitiator-Synthese verwendet, während bei den anderen beiden Versuchen (Octadecyl-PAEI **44-2** und **44-3**) der Initiator **42-b** eingesetzt wurde. Bei allen Versuchen wird ein  $P_n$  von 10 eingestellt (Tab. 4-9).



**Abb. 4-34:** CROP von MeOzo **1b** mit dem Alkylinitiator *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42** zu Octadecyl-PAEI **44** bei unterschiedlichen Bedingungen (vgl. Kap. 7.4.3.2, Tab. 7-10).

Die  $P_n$  von Octadecyl-PAEI **44-1** bis **44-3** werden über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die ermittelten Werte weichen teilweise sehr stark vom eingestellten  $P_n$  hin zu höheren  $P_n$  ab (Tab. 4-9). Beispielsweise wird für die Probe **44-1** ein  $P_n$  von 44,43 gemessen. Dies kann zwei unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen könnte der verwendete Alkylinitiator **42-a** aus der nicht optimierten Synthese noch mit Octadecanol **43** verunreinigt gewesen sein. Diese Verunreinigung könnte die CROP teilweise abbrechen und damit die effektive Initiatorkonzentration verringern. Dadurch resultiert ein höherer  $P_n$ . Zum anderen könnte es auch an dem verwendeten Lösungsmittel DMF liegen. Für die kationisch-ringöffnende Polymerisation zur Darstellung der linearen Präpolymere PAEI **3f** wurden die gleichen Reaktionsbedingungen aber ein anderes Lösungsmittel (Benzonitril) eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die erhaltenen Präpolymere aus dieser Reaktion hatten  $P_n$ s, die dem eingestellten  $P_n$  annähernd entsprachen (Abschnitt 4.2.3, Tab. 4-4). Möglicherweise wird durch DMF eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Polymerisation von MeOzo **1b** eingeleitet, die bei Gebrauch von Benzonitril als Lösungsmittel nicht auftritt. Jedoch sind solche Nebenreaktionen von DMF bei der CROP zur Darstellung der linearen Präpolymere PFPI **4a** aus Oxa **2a** und dem Tosylinitiator **28** nicht beobachtet worden. Deshalb wurde bei den zwei weiteren CROP mit dem Initiator **42-b** aus der optimierten Synthese das Lösungsmittel variiert. Zum einen wird wieder DMF und zum anderen Benzonitril, als Lösungsmittel eingesetzt. Damit



ist es möglich zu überprüfen, ob DMF als Lösungsmittel ungeeignet ist. Außerdem kann kontrolliert werden, ob noch Octadecanol im Initiator **42-a** vorlag und die CROP bei der Probe **44-1** durch diese Verunreinigung unkontrolliert abgebrochen wurde.

**Tab. 4-9:**  $P_n$ ,  $M_n$ ,  $T_g$  und Ausbeuten einer CROP von MeOzo **1b** mit verschiedenen Lösungsmitteln und dem Initiator **42** zu Octadecyl-PAEI **44**.

Probe	$P_{n, \text{ein.}}$	Lösungs- mittel	Initia- tor	$P_n$ ( $^1\text{H-NMR}$ )	$M_n$ ( $^1\text{H-NMR}$ ) [g/mol]	$T_g$ [°C]	Ausbeute [%]
<b>44-1</b>	10	DMF	<b>42-a</b>	44,43	4206	60-66	72
<b>44-2</b>	10	DMF	<b>42-b</b>	14,66	1672	51-57	81
<b>44-3</b>	10	Benzonitril	<b>42-b</b>	61,90	5692	60-66	77

Für die CROP von MeOzo **1b** mit *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42-b** in DMF wird ein  $P_n$  von 14,66 für die Probe Octadecyl-PAEI **44-2** ermittelt (Tab. 4-9). Damit wurde der eingestellte  $P_n$  annähernd erreicht und es scheint sich die Vermutung zu bestätigen, dass ein Rest des Eduktes Octadecanol im Alkylinitiator **42-a** die Polymerisation bei Octadecyl-PAEI **44-1** abgebrochen hat. Auch scheint DMF in diesem Fall, wie auch bei der Darstellung des linearen PFPI **4a** mit dem Initiator Methyltosylat **28**, ein geeignetes Lösungsmittel zu sein (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Bei der Verwendung von Benzonitril als Lösungsmittel für die CROP von MeOzo **1b** mit dem Alkylinitiator **42-b** aus der optimierten Synthese wird ein  $P_n$  für Octadecyl-PAEI **44-3** von 61,90 ermittelt (Tab. 4-9, Probe **44-3**). Dieser Wert liegt viel höher als der eingestellte  $P_n$  ( $P_{n, \text{ein.}} = 10$ ). Die Diskrepanz zwischen eingestellten und bestimmten  $P_n$  kann nicht auf eine Verunreinigung des Alkylinitiator **42-b** mit Octadecanol **43** zurückgeführt werden, da durch die optimierte Synthese zur Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42-b** diese Verunreinigung vollständig entfernt wurde. Dies wird auch durch den ermittelten  $P_n$  des Polymer **44-2** bestätigt. Möglicherweise ist Benzonitril nicht als Lösungsmittel für das System MeOzo **1b** und *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42** geeignet oder die gewählte Reaktionstemperatur von 90°C ist zu hoch, so dass unkontrollierte Abbruch- und Nebenreaktionen bei dieser CROP auftreten. Um die genaue Ursache dieser

unkontrollierten Reaktionen zu bestimmen, müssten weitere Versuche durchgeführt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgten.

Die Glasstemperatur von Octadecyl-PAEI liegt für die beiden höhermolekularen Verbindungen **44-1** und **44-3** bei 60-66°C (Tab. 4-9). Einen ähnlichen Wert beobachtet man auch für PAEI **3f-2** bis **3f-4** (vgl. Abschnitt 4.2.3, Tab. 4-4;  $T_g = 57-63^\circ\text{C}$ ). Daher scheint sich die Alkylkette nicht signifikant auf die Glasstemperatur auszuwirken. Die Abweichung von Octadecyl-PAEI **44-2** zu einer etwas niedrigeren Glasstemperatur von 51-57°C kann auf den kleineren  $P_n$  im Verhältnis zu Octadecyl-PAEI **44-1** und **44-3** zurückgeführt werden (s. Tab. 4-9).

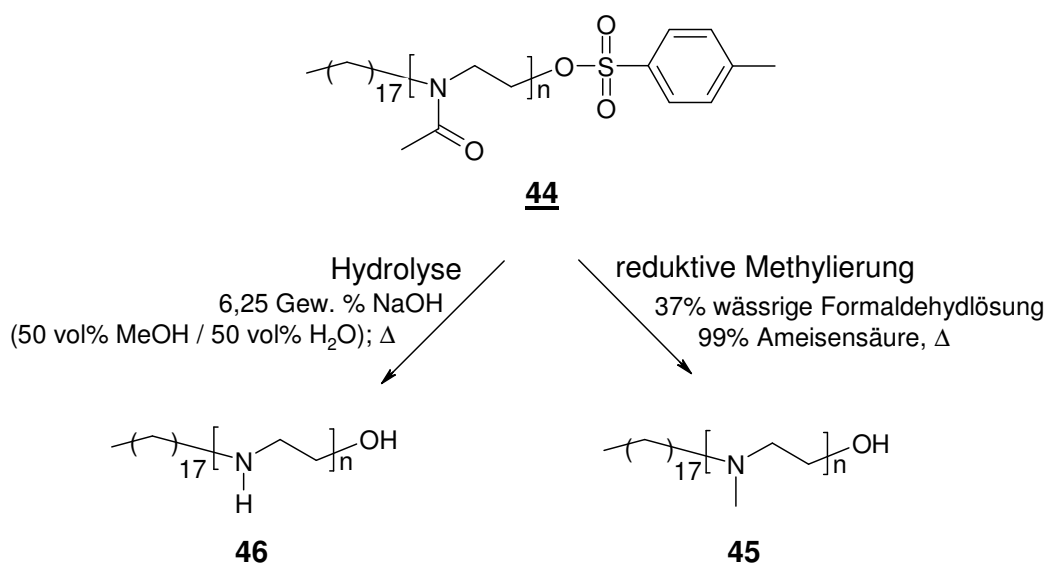
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese des Alkylinitiator *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42** erfolgreich ist. Durch die Optimierung dieser Synthese war es möglich den eingestellten  $P_n$  bei der kationisch-ringöffnenden Polymerisation von MeOzo **1b** in DMF als Lösungsmittel annähernd zu erreichen und damit Octadecyl-PAEI **44** in der gewünschten Kettenlänge herzustellen. Daher sollte es gelingen auch andere  $P_n$  einzustellen und somit den Einfluss der Kettenlänge der Octadecyl-Polyamine auf die Kieselsäureabscheidung zu untersuchen.

#### 4.3.2 Octadecyl-Polyamine

Die Synthese von Octadecyl-PMEI **45** und Octadecyl-PEI **46** erfolgt wie bei der Darstellung der linearen Polyamine über das Präpolymer Octadecyl-PAEI **44** (vgl. Abb. 4-35). Octadecyl-PEI **46** wird durch Hydrolyse und Octadecyl-PMEI **45** durch reduktive Methylierung erhalten.

Für die Darstellung von Octadecyl-PMEI **45** wird das Präpolymer **44** mittels Formaldehyd und Ameisensäure reduktiv methyliert (Abb. 4-35). Dabei entsteht zunächst das Salz des Polyamins, das durch Anionenaustausch in das Octadecyl-PMEI **45** überführt wird. Bei den Reaktionsbedingungen wird die Tosylat-Endgruppe durch nucleophile Substitution abgespalten. Deshalb ist es nicht möglich den  $P_n$  von Octadecyl-PMEI **45** über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Auch über ESI-MS kann der  $P_n$  nicht ermittelt werden, da das mögliche mittlere Molekulargewicht oberhalb des Messbereiches des Massenspektrometers liegt. Jedoch hat sich bei der Methylierung der linearen Präpolymere PAEI **3f** gezeigt, dass der  $P_n$  von PMEI **31** annähernd dem  $P_n$  des Präpolymers **3f** entspricht, wenn die Ausbeute relativ hoch ist (Abschnitt 4.2.5, Tab. 4-7). Daher kann auch beim Octadecyl-PMEI **45** (Ausbeute

von 76 %) davon ausgegangen werden, das der  $P_n$  annähernd dem des Präpolymers Octadecyl-PAEI **44-1** entspricht (Tab. 4-10).



**Abb. 4-35:** Darstellung von Octadecyl-PMEI **45** über reduktive Methylierung und von Octadecyl-PEI **46** über Hydrolyse von Octadecyl-PAEI **44**.

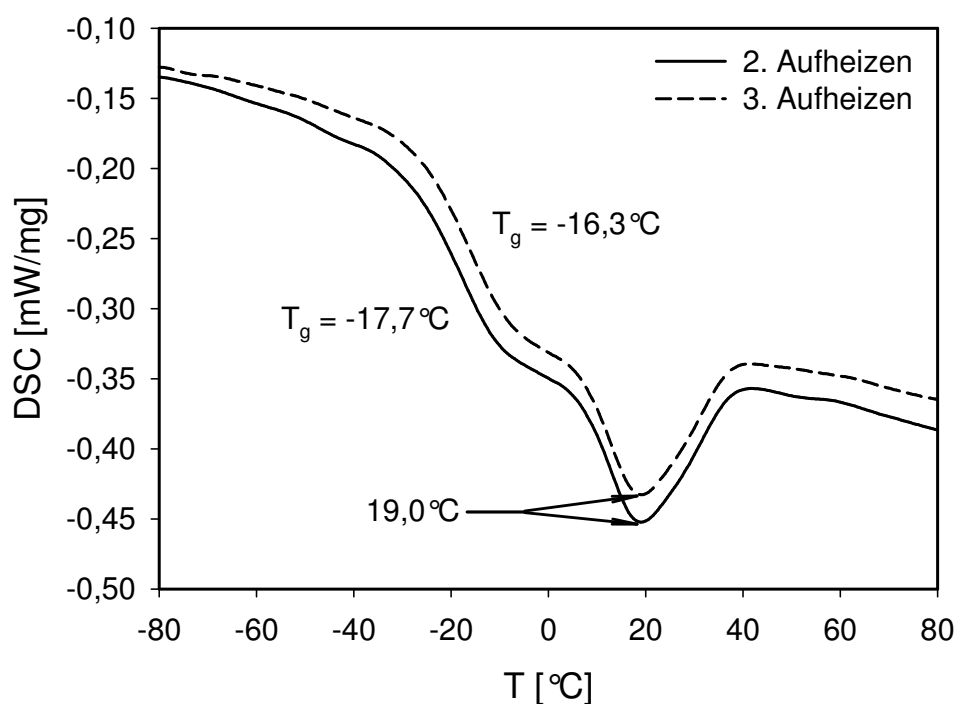
Octadecyl-PMEI **45** wurde zudem hinsichtlich seines thermischen Verhaltens mittels DSC untersucht. Hierbei wird nur eine Glasstufe beim Aufheizen detektiert. Die Glasstemperatur beträgt 22-24°C und entspricht annähernd dem gemessenen Wert für das Polymer PMEI **31-3** ( $T_g = 24-25^\circ\text{C}$ ). Dieses besitzt annähernd den gleichen  $P_n$  wie Octadecyl-PMEI **45** (vgl. Tab. 4-8). Damit wirkt sich die Alkylkette kaum auf die Glasstemperatur aus. Dieses Ergebnis geht konform mit den Beobachtungen, die bei Octadecyl-PAEI **44** gemacht wurden.

**Tab. 4-10:** Glasstemperatur ( $T_g$ ), Schmelzpunkt (Smp.) und Ausbeuten der Methylierung und Hydrolyse von Octadecyl-PAEI **44** zu Octadecyl-PMEI **45** und Octadecyl-PEI **46**.

Probe	Reaktion	verw. PAEI	$P_n$ (PAEI)	$T_g$ [°C]	Smp. [°C]	Ausbeute [%]
<b>45</b>	Methylierung	<b>44-1</b>	44,43	22/24	-	76
<b>46-1</b>	Hydrolyse	<b>44-1</b>	44,43	-16/-18	19	57
<b>46-2</b>	Hydrolyse	<b>44-2</b>	14,66	-7/-10	25/26	80

Für die Darstellung von Octadecyl-PEI **46** wird Octadecyl-PAEI **44** in einem Methanol-Wasser-Gemisch gelöst, mit der entsprechenden Menge an Natriumhydroxid versetzt und unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Octadecyl-PEI **46** ist als amphiphile Verbindung löslich in Wasser. Deshalb wird das Produkt gegen Wasser dialysiert und anschließend gefriergetrocknet. Bei Octadecyl-PEI **46** handelt es sich um einen hellgelben wachsartigen Feststoff.

Der  $P_n$  kann aus demselben Grund wie bei Octadecyl-PMEI **45** nicht über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Auch hier wird die Tosylat-Endgruppe durch die Reaktionsbedingungen abgespalten. Die Bestimmung von  $P_n$  über ESI-MS ist ebenfalls für die Proben **46-1** nicht möglich, da das Molekulargewicht dieser Probe zu hoch ist. Jedoch kann der  $P_n$  für Octadecyl-PEI **46-2** mit dem verwendeten Gerät gemessen werden. Der ermittelte Wert für das Molekulargewicht beträgt 1038 g/mol. Dies entspricht einem  $P_n$  von 17,86 und liegt nur etwas über dem  $P_n$  vom Präpolymer Octadecyl-PAEI **44-2**. Damit scheinen auch hier keine Kettenabbauprozesse aufzutreten. Wie bei der Hydrolyse des Präpolymers PAEI **3f**, sind die Reaktionsbedingungen für die Herstellung eines amphiphilen Polyamins geeignet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei dem ESI-MS-Spektrum von Octadecyl-PEI **46-2** sehr viele Peaks beobachtet werden. Dies kann dann auftreten, wenn das Massenspektrometer nicht optimal kalibriert ist. Außerdem könnten aufgrund des amphiphilen Charakters dieser Verbindung verstärkt Cluster, bestehend aus Lösungsmittel und Octadecyl-PEI **44-2**, auftreten. Daher kann der ermittelte Wert von  $P_n$  mit einem großen Fehler behaftet sein (s. auch Ergebnisse und Diskussion zur ESI-MS von linearen Polyaminen, Kapitel 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.5).



**Abb. 4-36:** DSC-Spektrum von Octadecyl-PEI **46-1** (Heizrate 10°C/min).

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Octadecyl-PEI-Proben **46** gibt die DSC einen detaillierten Aufschluss. Für die Polymere **46-1** und **46-2** wurden zwei endotherme Signale während des Aufheizens detektiert (Abb. 4-36). Das erste stufenartige Signal kann einer Glastemperatur zugeordnet werden, die für die Probe **46-1** mit dem höheren  $P_n$  bei -18 bis -16°C liegt und damit niedriger als bei der Probe **46-2** ist (-10 bis -7°C; vgl. Tab. 4-10). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Annahme, dass ein höheres Molekulargewicht auch eine höhere Glastemperatur zur Folge hat (vgl. Kapitel 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5 und 4.3.1) [81, 124]. Außerdem liegen die ermittelten Glastemperaturen von Octadecyl-PEI **46-1** und **46-2** über der von PEI **29-3** bis **29-5** bestimmten Glastemperatur (-37 bis -32, vgl. Tab. 4-6). Ein möglicher Grund könnte die lange Alkylkette sein. Dieser Alkylteil der Polymermoleküle könnte sich zueinander ausrichten und kristallisieren. Durch die Kristallisation wäre die Kettenbeweglichkeit der PEI-Polymerketten eingeschränkt und für das Aufschmelzen würde mehr Energie benötigt. Die Ausrichtung der Alkylketten könnte leichter bei den kürzeren PEI-Polymerketten erfolgen und es würde sich eine höher strukturierte Ordnung ergeben. Damit würde erklärt, warum bei Octadecyl-PEI **46-2** mit den kürzeren PEI-Polymerketten eine höhere Glastemperatur als bei der

Probe **46-1** gemessen wird. Ein solcher Effekt tritt nicht bei Alkyl-PAEI **44** und Alkyl-PMEI **45** auf. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Kristallisation der Alkylkette durch die Methyl- bzw. Acetylseitengruppen fast vollständig unterdrückt wird. Möglicherweise rührt die höhere Glastemperatur bei Alkyl-PEI **46** jedoch auch von anderen Ursachen her.

Das zweite endotherme Signal beim Aufheizen zeigt die Form eines Schmelz- oder Phasenumwandlungspeaks (Abb. 4-36). Bei der Probe **46-1** liegt der Schmelzpunkt bzw. die Phasenumwandlungstemperatur bei 19°C, während sie für Octadecyl-PEI **46-2** bei 25 bis 26°C detektiert wird. Zu höheren Temperaturen (bis 100°C) wird kein weiteres Signal für die Proben **46-1** und **46-2** gemessen. Dies steht im Gegensatz zu PEI **29**, das ein sehr komplexes thermisches Verhalten zeigt. Für diese Polyamine **29-1** bis **29-5** wurden mehrere Phasenumwandlungs- und Schmelztemperaturen gemessen (vgl. Tab. 4-6). Jedoch wurde in dem Temperaturbereich zwischen 19 bis 26°C für PEI **29** kein endothermes Signal beim Aufheizen detektiert. Daher kann der Ursprung des zweiten Schmelz- oder Phasenumwandlungspeaks von Octadecyl-PEI **46** nicht eindeutig zugeordnet werden. Vielleicht handelt es sich hierbei um das Aufschmelzen des Octadecanteils, denn der Schmelzpunkt von Octadecan beträgt 28-31°C und liegt damit annähernd im Temperaturbereich bei dem der Schmelzpeak für Octadecyl-PEI **46** beobachtet wird.

Möglicherweise kann das thermische Verhalten aber auch auf eine flüssigkristalline Phase hinweisen (vgl. Abb. 4-36). Beim Erweichen könnten sich die Polymerketten reorientieren und eine flüssigkristalline Phase ausbilden, die im Temperaturbereich zwischen dem Glasübergang und dem Schmelzpunkt vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurde die Octadecyl-PEI-Probe **46-1** mittels Polarisationsmikroskopie untersucht. Hierzu wurde die Probe **46-1** in einem Temperaturbereich zwischen -80 und 80°C durch ein Polarisationsmikroskop betrachtet. Jedoch konnten keine für flüssigkristalline Substanzen typischen Texturen beobachtet werden. Deshalb wurde die Vermutung ausgeschlossen, dass bei Octadecyl-PEI **46** eine flüssigkristalline Phase auftritt. Daher muss es sich bei dem zweiten endothermen Signal bei den Polymeren **46** tatsächlich um ein Phasenumwandlungs- oder Schmelzpeak handeln. Dieser kann jedoch nicht dem Aufschmelzen der Alkylkette im Polymer zugeordnet werden, da keine Doppelbrechung im Mikroskop beobachtet wurde. Daher ist es wahrscheinlicher, dass hier wie bei PEI **29** ein Hydrat gebildet wurde. Um welches

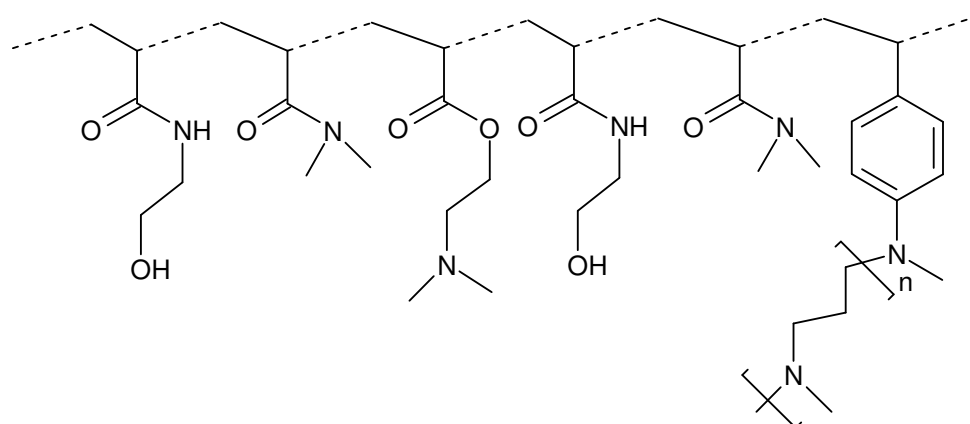
es sich genau handelt, kann nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr erfolgten.

Die Erkenntnisse zur Darstellung von linearen nicht amphiphilen Polyaminen konnte erfolgreich auf die Synthese von Octadecyl-PMEI **45** und Octadecyl-PEI **46** übertragen werden. Dies zeigt sich zum einen daran, dass für das kurzkettige Polymer **46-2** über ESI-MS ein  $P_n$  bestimmt werden konnte, der annähernd dem von Octadecyl-PAEI **44-2** entspricht. Somit treten unter den Reaktionsbedingungen keine Neben- oder Abbaureaktionen auf. Außerdem betragen die Abstände der intensivsten Massensignale im Massenspektrum von Octadecyl-PEI **46-2** dem Molekulargewicht einer Ethylenimin-Wiederholungseinheit von 43 g/mol. Zum anderen verändert sich das thermische Verhalten von Octadecyl-PMEI **45** und Octadecyl-PEI **46** zu dem des Präpolymers Octadecyl-PAEI **44** signifikant. Damit war es möglich ein Syntheseweg zur Darstellung eines amphiphilen Polyamins zu etablieren.

## 4.4 Synthese eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenketten

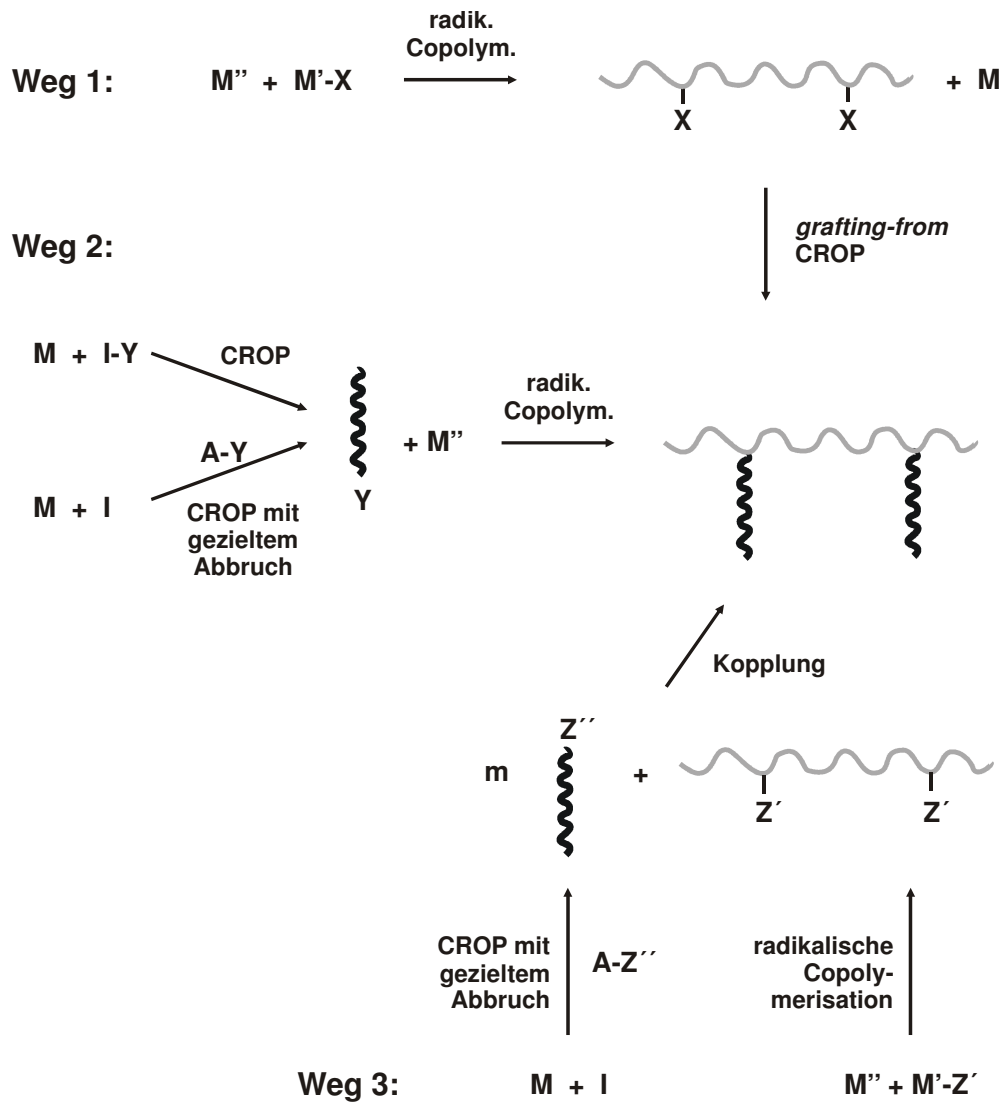
### 4.4.1 Einleitung



In den Polypeptiden aus der Silaffingruppe kommen sehr viele unterschiedliche funktionelle Gruppen vor. Die meisten dieser Funktionalitäten konnten bereits durch radikalische Terpolymerisation in einem Modellpolymer vereinigt werden (vgl. Kapitel 4.1.3).



**Abb. 4-37:** Modellpolymer mit unterschiedlichen Funktionalitäten, die im Silaffin vorkommen.

Als weitere wichtige funktionelle Gruppe muss eine lineare Polyaminseitenkette eingeführt werden, um das Silaffin als Modellpolymer nachzuahmen (Abb. 4-37). Hierzu sind unterschiedliche Wege denkbar (vgl. Abb. 4-38).



A = Abbruchreagenz mit funktioneller Gruppe  
 CROP = kationisch-ringöffnende Polymerisation  
 I = Initiator, gegebenenfalls mit funktioneller Gruppe  
 M = Monomer  
 X = Seitenketten initierende Funktionalität  
 Y = polymerisierbare Gruppe  
 Z' und Z'' = Kopplungsgruppe  
 = multifunktionelles Polymerrückgrat  
 = Polyaminseitenkette

**Abb. 4-38:** Schematische Darstellung des Aufbau eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenkette.



Beispielsweise könnte zunächst, wie im Weg 1 in der Abb. 4-38 gezeigt, ein Polymerrückgrat aus den Vinylmonomeren DMAA 6 ( $M''_1$ ), DMAEMA 7 ( $M''_2$ ), TSEA 12 ( $M''_3$ ) und einem weiteren Monomer ( $M'-X$ ) hergestellt werden, das eine Initiatorseitengruppe  $X$  für die CROP der 1,3-Oxaza-Verbindungen trägt (vgl. Kapitel 4.4.2 und 4.4.3). Mit diesem Polymer könnte in einem zweiten Schritt eine *grafting-from*-Polymerisation durchgeführt werden, um die Polyaminseitenkette einzuführen und ein multifunktionelles Polymer mit der entsprechenden Seitenkette darzustellen. Eine andere Methode (Weg 2, Abb. 4-38) um ein entsprechendes Modellpolymer zu synthetisieren, führt über die Darstellung eines Polyaminmakromonomers, das eine für die radikalische Polymerisation geeignete Gruppe  $Y$  trägt. Dieses Polyaminmakromonomer könnte mit Vinylmonomeren wie DMAA 6, DMAEMA 7 und TSEA 12 copolymerisiert werden ( $M''$  in Abb. 4-38), um ein multifunktionelles Polymer mit Polyaminseitenkette zu erhalten (vgl. Kapitel 4.4.4). Als dritter Weg bietet sich eine Kopplungsreaktion von Polyaminketten mit einem multifunktionellen Polymerrückgrat an (Weg 3, Abb. 4-38). Hierzu müssten in einem vorangehenden Schritt sowohl die Polyaminketten als auch das Polymerrückgrat synthetisiert werden. Die beiden Polymere müssten dafür geeignete Kopplungsgruppen tragen ( $Z'$  und  $Z''$  in Abb. 4-38). Werden diese beiden Polymere bei entsprechenden Bedingungen zur Reaktion gebracht, erfolgt die Kopplung und letztlich entsteht das erwünschte Modellpolymer. Diese letzte Variante birgt allerdings mehrere Probleme. Zum einen handelt es sich bei der Kopplungsreaktion um eine polymeranaloge Reaktion, die meist mit unzureichenden Umsätzen einhergeht. Zum anderen gestaltet sich meist die Abtrennung der nicht gekoppelten linearen Polymere vom Produkt schwierig. Diese Verunreinigungen können die Untersuchung des Einflusses der Modellverbindung auf die Kieselsäurekondensation erheblich beeinflussen und die Ergebnisse verfälschen. Deshalb wurde dieser Weg nicht weiter in Betracht gezogen.

Welcher der beiden anderen Wege sich für die Darstellung des multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenkette am besten eignet, wird in den nachfolgenden Kapiteln 4.4.2 bis 4.4.4 untersucht. Zunächst wird auf die Methode 1 eingegangen.

#### 4.4.2 *Grafting-from*-Polymerisation

Um in ein Polymer Seitenketten einzufügen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Ein sehr bekanntes und weit verbreitetes Verfahren ist die *grafting-from*-

Polymerisation [87, 88, 102, 132-142]. Bei dieser Methode wird zunächst ein Polymerrückgrat synthetisiert, das über geeignete Initiatorseitengruppen verfügt. Anschließend erfolgt die Polymerisation eines weiteren Monomers an den Initiatorseitengruppen und dadurch werden die Seitenketten an das Polymerrückgrat eingeführt.

Zunächst wird die *grafting-from*-Polymerisation von MeOzo **1b** an einem einfacheren Modell untersucht. Dabei wird auf die Arbeiten von SAEGUSA et al. zurückgegriffen, der bereits Graftpolymere mit PAEI-Seitenketten synthetisiert hat [87]. Als Polymerrückgrat und Makroinitiator verwendeten SAEGUSA et al. ein frei radikalisch hergestelltes Poly(styrol)-*co*-poly[4-(chlor)methylstyrol] (PS-*co*-PCMS) **47**. Die Initiierung der CROP von MeOzo **1b** erfolgt hierbei über die Chlorfunktionalität im Makroinitiatoren PS-*co*-PCMS **47** (vgl. Abb. 4-39). Für die folgenden Experimente soll ein entsprechendes Polymer eingesetzt werden.

Der Graftinitiator **47-1** wird frei radikalisch (AIBN,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 3\text{h}$ , in Substanz) aus Styrol und 4-Chlormethylstyrol (4-CMS) **49** hergestellt. Die Makroinitiatoren **47-2** und **47-3** wurden aus den gleichen Monomeren, jedoch über eine NMP (nitroxide mediated polymerisation) von Dr. M. C. LEIMENSTOLL synthetisiert [135, 143]. Das Molekulargewicht und die Polydispersität  $PD$  der Copolymere **47** wurden mit DMF-GPC und die Zusammensetzung mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (Tab. 4-11).

**Tab. 4-11:** Molekulargewichte ( $M_n$  und  $M_w$ ), Polydispersität ( $PD$ ) und Copolymerverhältnis der Graftmakroinitiatoren **47**

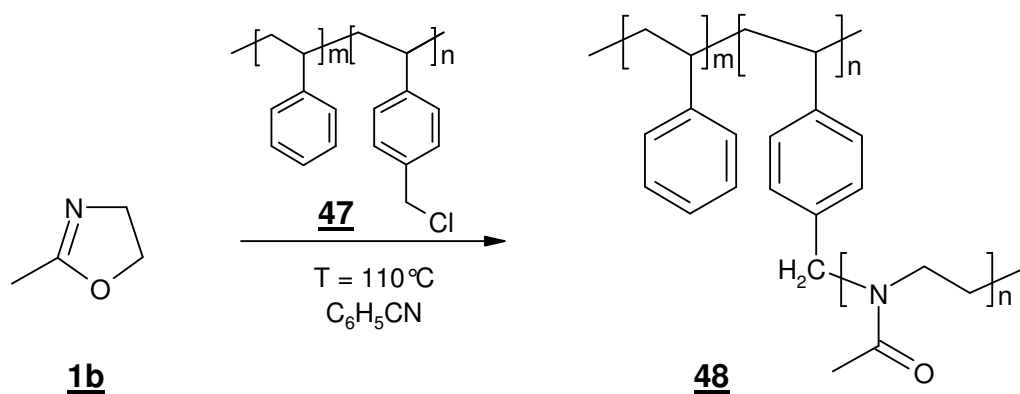
Initiator	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$PD$	Styrol : 4-CMS
<b>47-1</b>	72.900	111.000	1,52	6,4 : 1
<b>47-2</b> <sup>1)</sup>	23.500	29.900	1,27	6 : 1
<b>47-3</b> <sup>1)</sup>	26.400	32.500	1,23	30 : 1

1) Dieser Initiator wurde freundlicherweise von Dr. M. C. Leimenstoll zur Verfügung gestellt.

Bei PS-*co*-PCMS **47-1** und **47-2** ist die Initiatordichte annähernd gleich (ca. 6 : 1), jedoch unterscheiden sie sich in ihrem Molekulargewicht und aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationstechniken in der Polydispersität (vgl. Tab. 4-11). Das Polymer **47-1** besitzt eine Polydispersität von 1,52 und ein Molekulargewicht

$M_w$  von 111.000 g/mol, während für den Graftinitiator **47-2** die Polydispersität bei 1,27 und das Molekulargewicht  $M_w$  bei 29.900 g/mol liegt. Eine relativ niedrige Polydispersität weist auch die Probe **47-3** auf (PD = 1,23;  $M_w$  = 32.500 g/mol), da diese wie **47-2** über NMP synthetisiert wurde. Allerdings ist bei dem Graftinitiator **47-3** die Initiatordichte um das fünffache geringer als bei den anderen beiden Polymeren **47-1** und **47-2**. Damit kann auch ein Eindruck über den Einfluss der Initiatordichte gewonnen werden.

Mit den Makroinitiatoren PS-*co*-PCMS **47-1**, **47-2** und **47-3** wird die CROP von MeOzo **1b** in Benzonitril bei 110°C durchgeführt (Abb. 4-39). Als Produkt erhält man das Graftpolymer Poly[*N*-(acetyl)ethylenimin]-*g*-(Poly(styrol)-*co*-poly[4-(chlor)methylstyrol]) ((PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48**) (Abb. 4-39).



**Abb. 4-39:** Darstellung von (PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48** über die kationisch-ring-öffnende Polymerisation von MeOzo **1b** mit dem Makroinitiator PS-*co*-PCMS **47**.

**Tab. 4-12:** Reaktionszeit, Initiator- und Monomerkonzentration zur *grafting-from*-Polymerisation von MeOzo **1b** mit PS-*co*-PCMS **47** zu (PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48**.

Probe	Initiator	c (Initiator) [mol/L]	c (MeOzo) [mol/L]	$P_{n, \text{ein pro Arm}}$	t [h]
<b>48-1</b>	<b>47-1</b>	0,031	5,90	190	24
<b>48-2</b>	<b>47-2</b>	0,049	2,90	60	20
<b>48-3</b> <sup>1</sup>	<b>47-2</b>	0,099	5,90	60	16
<b>48-4</b>	<b>47-3</b>	0,024	5,90	250	16

1) Die Probe war nach der entsprechenden Reaktionszeit geliert.

Bei der Polymerisation wird neben der Initiator-dichte auch die Reaktionszeit sowie die Initiator-konzentration und damit der eingestellte Polymerisationsgrad  $P_{n, \text{ein}}$  variiert (vgl. Tab. 4-12). Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Initiatoreffizienz ziehen. Die Ausbeuten der Graftpolymerisation von MeOzo **1b** mit den Makroinitiatoren PS-*co*-PCMS **47** sind sehr gering (letzte Spalte, Tab. 4-13). Die maximale Ausbeute bei den durchgeführten Versuchen beträgt 22 % nach einer Reaktionszeit von 24 h (vgl. Tab. 4-12 und Tab. 4-13). Bei der Probe **48-2** liegt die Ausbeute sogar unterhalb der eingesetzten Masse des Initiators. Möglicherweise ändert sich das Lösungsverhalten der Polymere bei der *grafting-from*-Polymerisation derart, dass es im Fällungsmittel teilweise löslich ist. Daher kann die Bestimmung der Seitenkettenlänge bzw. des Polymerisationsgrads der PAEI-Ketten nicht über die gravimetrische Methode erfolgen. Jedoch bieten sich für die Ermittlung dieser Werte sowohl die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als auch GPC-Messungen an (Tab. 4-13).

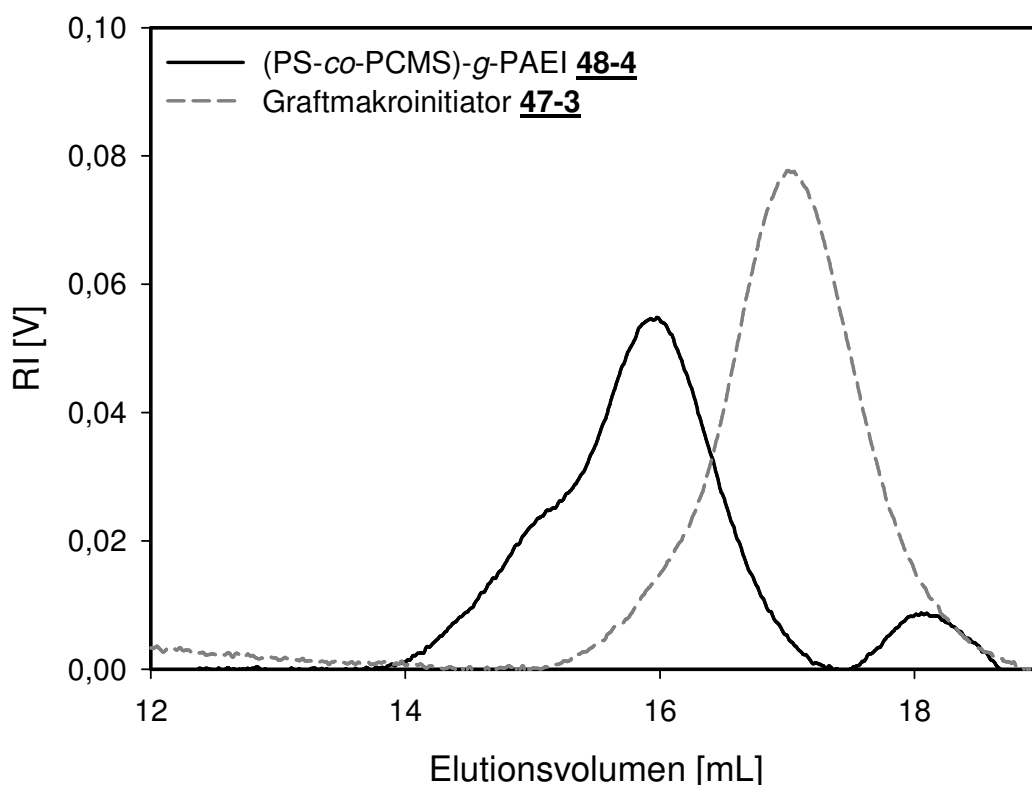
**Tab. 4-13:** Molekulargewichte ( $M_n$  und  $M_w$ ), Polydispersität (PD), Polymerisationsgrad der Seitenketten ( $P_{n, \text{pro Arm}}$ ) und Ausbeuten (A) zu der Graftpolymerisation von MeOzo **1b** mit dem Graftmakroinitiator PS-*co*-PCMS **47**.

Probe	Ini-tiator	DMF-GPC				$^1\text{H}$ -NMR		A [%] <sup>b</sup>
		$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$P_{n, \text{pro Arm}}$ <sup>a</sup>	$M_n$ [g/mol]	$P_{n, \text{pro Arm}}$	
<b>48-1</b>	<b>47-1</b>	100.000	241.100	2,41	3,6 (190)	n. b. <sup>c)</sup>	n. b. <sup>c)</sup>	22
<b>48-2</b>	<b>47-2</b>	172.100	446.800	2,60	57,8 (60)	63800	15,7	- <sup>d)</sup>
<b>48-4</b>	<b>47-3</b>	55.800	73.100	1,31	42,9 (250)	44000	25,7	4

a) Die Berechnung von  $P_n$  bezieht sich auf  $M_n$  aus der GPC. Der Wert in Klammern steht für  $P_{n, \text{ein pro Arm}}$  b) Das Produkt enthält in unterschiedlichen Mengen lineares PAEI. c) n. b. = nicht bestimmt d) Widergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator

Anhand des Vergleiches der bestimmten Molekulargewichte der Makroinitiatoren **47** (Tab. 4-11) mit den Ergebnissen aus der DMF-GPC-Messung der Graftpolymere (Tab. 4-13) zeigt sich, dass die gewünschte *grafting-from*-Polymerisation erfolgte. Jedoch unterscheiden sich die ermittelten Polymerisationsgrade der Seitenketten ( $P_{n, \text{pro Arm}}$ ) teilweise erheblich vom eingestellten Polymerisationsgrad pro Seitenarm (Tab. 4-13,  $P_{n, \text{ein pro Arm}}$ ). Am stärksten ist dieser Unterschied bei der Probe **48-1**. Der Polymerisationsgrad pro Seitenarm beträgt 3,6, während der eingestellte

Polymerisationsgrad pro Seitenkette bei 190 liegt. Bei diesem Versuch wurde der Makroinitiator **47-1** aus der frei radikalischen Polymerisation mit einem hohen Molekulargewicht  $M_w$  eingesetzt. Damit scheint dieser Makroinitiator sehr uneffektiv zu sein. Anders verhält es sich für die Makroinitiatoren mit niedrigem Molekulargewicht  $M_w$ . Bei der Probe **48-2** wird annähernd der eingestellte Polymerisationsgrad für die Seitenkette und für das Graftpolymer **48-4** immerhin ein Sechstel des eingestellten Polymerisationsgrades pro Arm erreicht (vgl. Tab. 4-13). Möglicherweise könnte bei dieser Probe der eingestellte Polymerisationsgrad durch eine längere Reaktionszeit erlangt werden. Jedoch wurden bei diesen Polymerisationen Vernetzungsreaktionen beobachtet. Diese traten bei dem Versuch **48-3** so häufig auf, so dass keine sinnvolle Aufarbeitung möglich war. Auch bei den Proben **48-2** bis **48-4** scheinen bereits Kopplungsreaktionen vorzukommen, wie die GPC-Elutionsdiagramme zeigen (vgl. Abb. 4-40).



**Abb. 4-40:** DMF-GPC-Elutionsdiagramme des Graftpolymers (PS-co-PCMS)-g-PAEI **48-4** und des Graftmakroinitiators **47-3**.

In der Abb. 4-40 sind die Chromatogramme des Makroinitiators **47-3** und des Graftpolymers (PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48-4** dargestellt. Der Makroinitiator **47-3** zeigt eine monomodale Verteilung und das Peakmaximum liegt bei ca. 17,0 mL Elutionsvolumen. Hingegen weist die GPC-Kurve des Graftpolymers **48-4** zwei Signale auf. Das Signal bei niedrigeren Elutionsvolumina (ca. 16 mL) kann dem Graftpolymer **48-4** zugeordnet werden. Bei diesem Peak beobachtet man eine breite Verteilung und eine Schulter, die zu niedrigeren Elutionsvolumen verschoben ist. Vergleicht man die beiden GPC-Kurven in der Abb. 4-40 miteinander, so wird deutlich, dass die bimodale Verteilung des Graftpolymerpeaks **48-4** nicht auf Reste des Graftmakroinitiators PS-*co*-PCMS **47** zurückgeführt werden kann, der nicht umgesetzt wurde. Daher scheint sich die Vermutung zu bestätigen, dass auch hier Kopplungsreaktionen auftreten. Möglicherweise erfolgte die Kopplungsreaktion über der Endfunktionalität des Makroinitiators, die durch thermischen Einfluss homolytisch gespalten werden kann. Eine Kopplungsreaktion der Seitenketten ist relativ unwahrscheinlich, da sich diese aufgrund der positiven Ladung am Kettenende abstoßen.

Neben der Kopplungsreaktion kommt es außerdem zu einer weiteren Nebenreaktion, wie der zweite Peak bei ca 18 mL Elutionsvolumen der GPC-Graftpolymer-Kurve zeigt (Abb. 4-40). Bereits SAEGUSA et al. weisen in ihren Arbeiten auf diese Kettenübertragungsreaktion bei der kationisch-ringöffnenden Polymerisation von MeOzo **1b** mit dem Graftmakroinitiator PS-*co*-PCMS **47** hin [87, 88]. Bei dieser Reaktion entsteht lineares, niedermolekulares PAEI **3f** als Nebenprodukt, das durch die Aufarbeitung nicht abgetrennt wird. Dadurch ergeben sich Fehler bei der GPC-Auswertung, da für die Ermittlung des Molekulargewichtes auf die Konzentration zurückgegriffen wird. Als Folge ergibt sich ein höheres Molekulargewicht. Dies wird auch durch die Ergebnisse bei der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie angedeutet (vgl. Tab. 4-13). Jedoch werden auch hier zu hohe Molekulargewichte ermittelt, da die linearen PAEI-Ketten bei der Bestimmung ebenfalls mit berücksichtigt werden. Innerhalb von 20 h Reaktionszeit wird weniger als ein Viertel des eingestellten Polymerisationsgrades für die Seitenketten erreicht. PS-*co*-PCMS **47** ist also unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein geeigneter und effektiver Makroinitiator für die Graftpolymerisation von MeOzo **1b**.

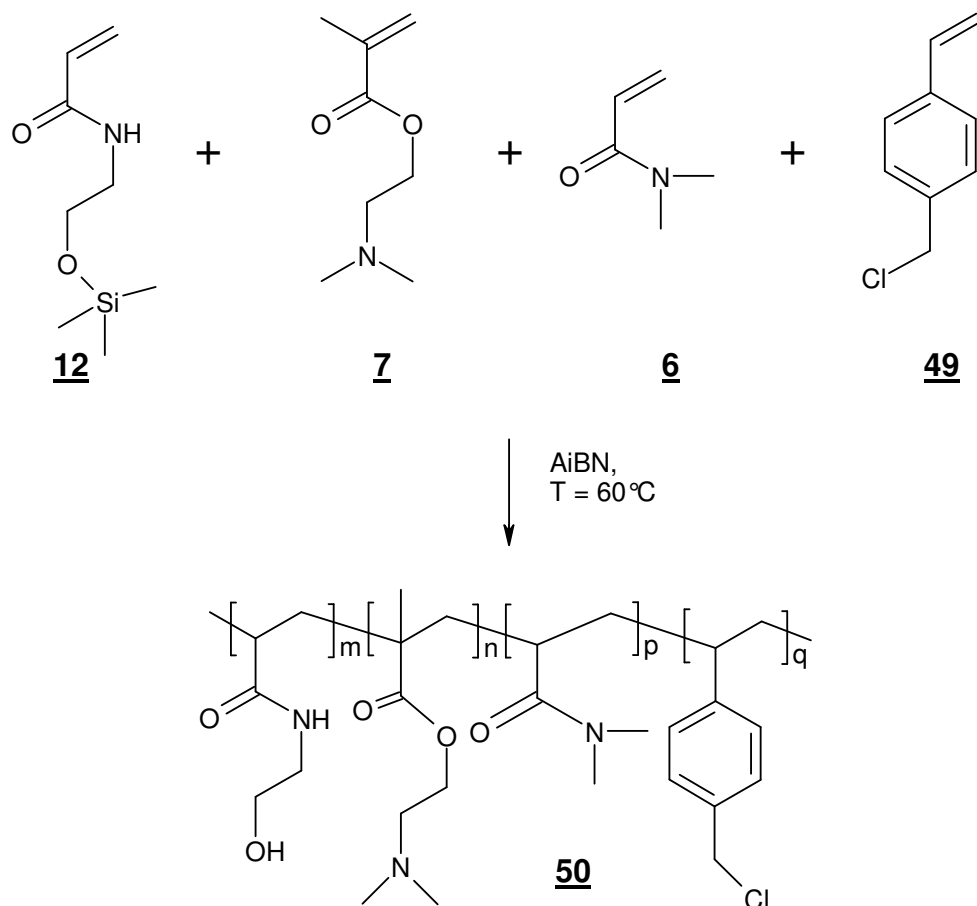
Möglicherweise könnten die Kettenübertragungsreaktionen unterdrückt sowie eine vollständige Initiierung und schnellere Reaktion durch die Verwendung einer

anderen Initiatorgruppe als die Chlorgruppe bewirkt werden. Hierfür bieten sich beispielsweise die Brom-, Iod oder Tosylatgruppen an. Jedoch müssten hierfür auch die anderen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel optimiert werden. Außerdem handelt es sich bei diesen Funktionalitäten um noch bessere Abgangsgruppen als die Chlorgruppe, die vielleicht durch Nebenreaktionen den Aufbau des multifunktionellen Polymerrückgrates erschweren oder verhindern. Deshalb soll vor weiteren Optimierungsversuchen der multifunktionelle Graft-initiator hergestellt werden.

#### **4.4.3 Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit Initiatorseitengruppen für die CROP**

Der Aufbau eines multifunktionellen Polymers mit Initiatorseitengruppen soll über frei radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren erfolgen. Als Monomere sollen DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **12** eingesetzt werden, die sich bereits bei der Terpolymerisation als geeignete Verbindungen für die Darstellung eines multifunktionellen Polymers erwiesen haben (vgl. Kapitel 4.1.3). 4-CMS **49** soll hier zunächst als Monomer mit der Initiatorseitengruppe für die kationisch-ringöffnende Polymerisation eingesetzt werden, da es leicht zugänglich ist. Außerdem kann auch mit der Verbindung **49** der Einfluss einer Abgangsgruppe bei der Polymerisation mit den Vinylmonomeren untersucht werden.

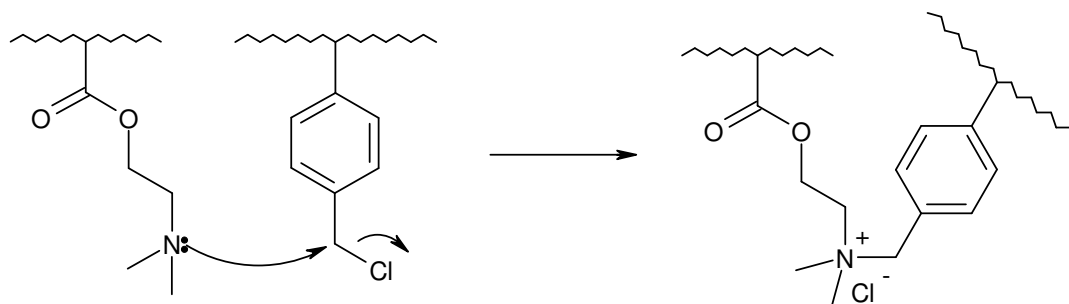
Für die Darstellung des multifunktionellen Graftinitiatormoleküls werden 1 molare Lösungen der Monomere in Toluol hergestellt und im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 mit AIBN als Initiator zusammengegeben (Abb. 4-41). Die freie radikalische Polymerisation erfolgt bei 60°C.



**Abb. 4-41:** Darstellung des multifunktionellen Graftmakroinitiators **50** über frei radikalische Polymerisation von DMAA **6**, DMAEMA **7**, TSEA **12** und 4-CMS **49** mit AIBN als Initiator bei 60°C.

Während der Reaktion wird die Lösung trübe, was ein erster Hinweis auf eine Vernetzungsreaktion ist. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass das Produkt nicht in anderen Lösungsmitteln gelöst werden kann. Da die Vinylmonomere DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **12** bei der Terpolymerisation keine Vernetzungsreaktion zeigten, muss dies auf 4-CMS **49** zurückgeführt werden. Um zu überprüfen, welches der Monomere mit 4-CMS **49** reagiert, werden die 1 molaren Monomermischungen mit der 1 molaren 4-CMS-Lösung im Verhältnis 1 : 1 zueinander gegeben, mit AIBN als Initiator versetzt und bei 60°C polymerisiert. Dabei tritt keine Vernetzungsreaktion bei DMAA **6** und bei TSEA **12** mit 4-CMS **49** auf, während bei der Polymerisation von DMAEMA **7** mit 4-CMS **49** eine solche Vernetzungsreaktion auftritt.





**Abb. 4-42:** Wahrscheinliche Vernetzungsreaktion von DMAEMA 7 mit 4-CMS 49.

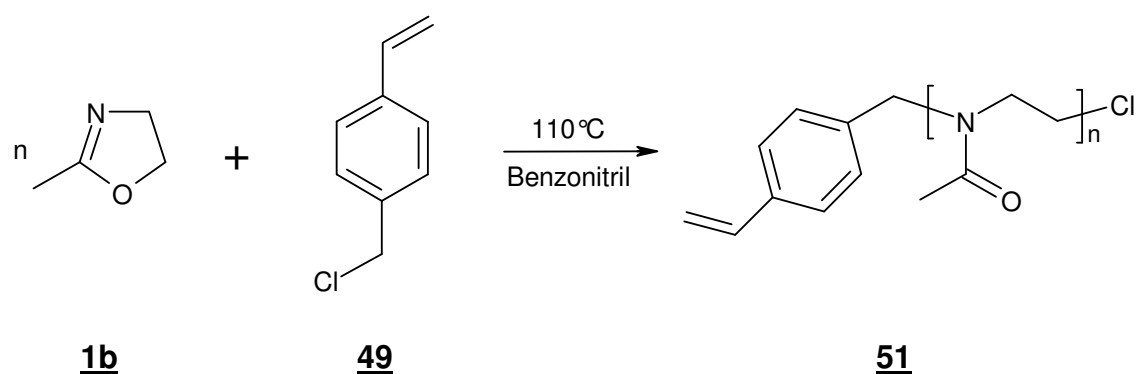
Grund für die Vernetzungsreaktion ist eine nucleophile Substitution zwischen DMAEMA 7 und 4-CMS 49 (vgl. Abb. 4-42). Das freie Elektronenpaar an der tertiären Amingruppe von DMAEMA 7 greift das durch die Chlorfunktionalität positiv polarisierte Kohlenstoffatom an. Dabei tritt konzertiert die Chlorgruppe aus. Somit ist es nicht möglich ein multifunktionelles Polymer mit Initiatorseitengruppen für die CROP mit den oben genannten Monomeren herzustellen. Auch die Änderung der Initiatorseitengruppe für die kationisch-ringöffnende Polymerisation in eine Brom-, Iod- oder Tosylatgruppe wird die Vernetzungsreaktionen wahrscheinlich nicht hinreichend unterdrücken, da diese für die  $S_N2$ -Reaktion effektivere Abgangsgruppen sind. Auf den Einbau des Monomers DMAEMA 7 in das multifunktionelle Polymer kann jedoch nicht verzichtet werden, da dann die tertiäre Amingruppe fehlen würde, die eine wichtige und einzigartige Funktionalität im Silaffin darstellt. Somit ist der Aufbau des multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenkette über den Weg 1, der *grafting-from*-Polymerisation, nicht möglich. Deshalb soll der Weg 2 über die Herstellung des Markomonomers und dessen anschließende Copolymerisation näher untersucht werden.

#### 4.4.4 Synthese eines Polyamin-Makromonomers mit einer polymerisierbaren Vinylgruppe

Eine anderer Zugang zu multifunktionellen Polymeren mit Polyaminseitenkette besteht über die Copolymerisation eines Makromonomers mit anderen Monomeren (vgl. Abschnitt 4.4.1, Weg 2, Abb. 4-38). Die Darstellung eines solchen Polyaminmakromonomers kann über zwei Wege erfolgen. Zum einen kann die CROP gezielt mit einem Abbruchreagenz beendet werden. Zum anderen könnte über einen Initiator

eine polymerisierbare Gruppe eingeführt werden. Zunächst soll die letztere Variante vorgestellt werden.

Als Initiator für die Darstellung des linearen PAEIs **3f** hat sich Benzylchlorid bewährt (vgl. Kapitel 4.2.3). Für die Synthese des linearen Makromonomers **51** soll 4-CMS **49** als Benzylchlorid-Analogon eingesetzt werden (Abb. 4-43).

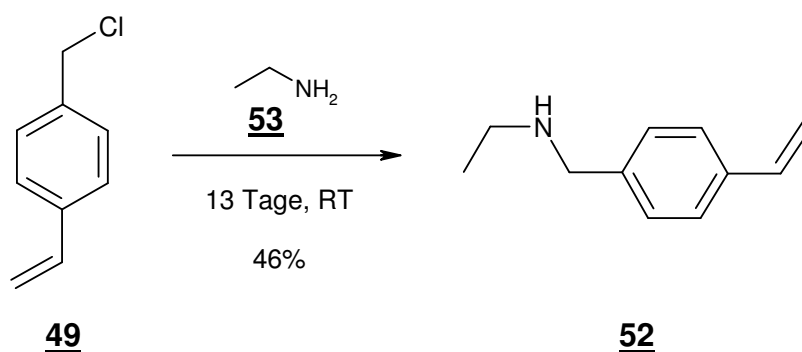


**Abb. 4-43:** Syntheseroute zum linearen PAEI-Makromonomer **51** über die CROP von MeOzo **1b** mit 4-CMS **49** als Initiator.

Die Polymerisation erfolgt in Benzonitril bei einer Reaktionstemperatur von 110°C. Nach einer Polymerisationszeit von 20 h wird eine Vernetzungsreaktion beobachtet. Scheinbar wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen neben MeOzo **1b** auch 4-CMS **49** kationisch polymerisiert. Außerdem könnte es bei 110°C zur thermisch initiierten Autopolymerisation von 4-CMS kommen. Deshalb ist die Darstellung des PAEI-Makromonomers **51** unter den gewählten Bedingungen nicht möglich und es wird die zweite Methode mit dem gezielten Abbruch der CROP näher untersucht.

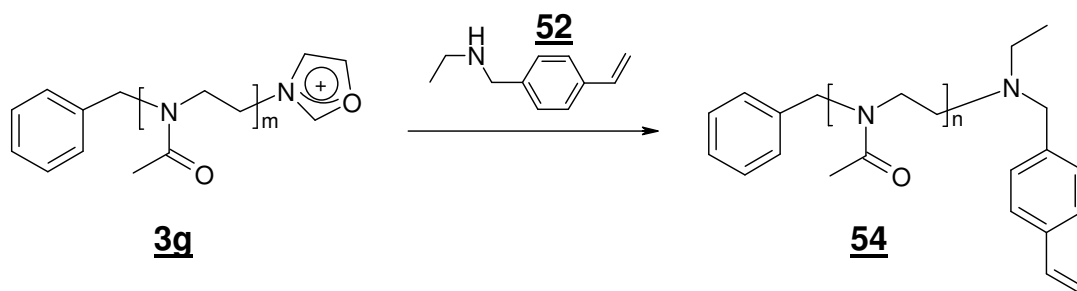
Wie bereits in Kapitel 3.4 ausgeführt wurde, erfolgt durch Wasser, Hydroxidgruppen und Amine der Abbruch der CROP. Deshalb bieten sich Alkohole und Amine als Abbruchreagenzien für die Darstellung eines PAEI-Makromonomers an. Da es sich bei der Seitenkette um eine Polyaminkette handelt, wird die Amingruppe als Abbruchfunktionalität gewählt. Damit nur eine PAEI-Kette durch das Abbruchreagenz abgefangen wird, muss ein sekundäres Amin eingesetzt werden. Um die Effektivität des Abbruchs über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen zu können, bietet sich die Verwendung eines aromatischen, sekundärenamins an. Deshalb wurde als Abbruchreagenz *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** ausgewählt (Abb. 4-44). Die Darstellung erfolgt über eine nucleophile Substitution von 4-CMS **49** mit

Ethylamin **53**, das im Überschuss eingesetzt wird. Als Produkt erhält man eine gelbliche Flüssigkeit in einer Ausbeute von 46 % bezogen auf 4-CMS **49**.

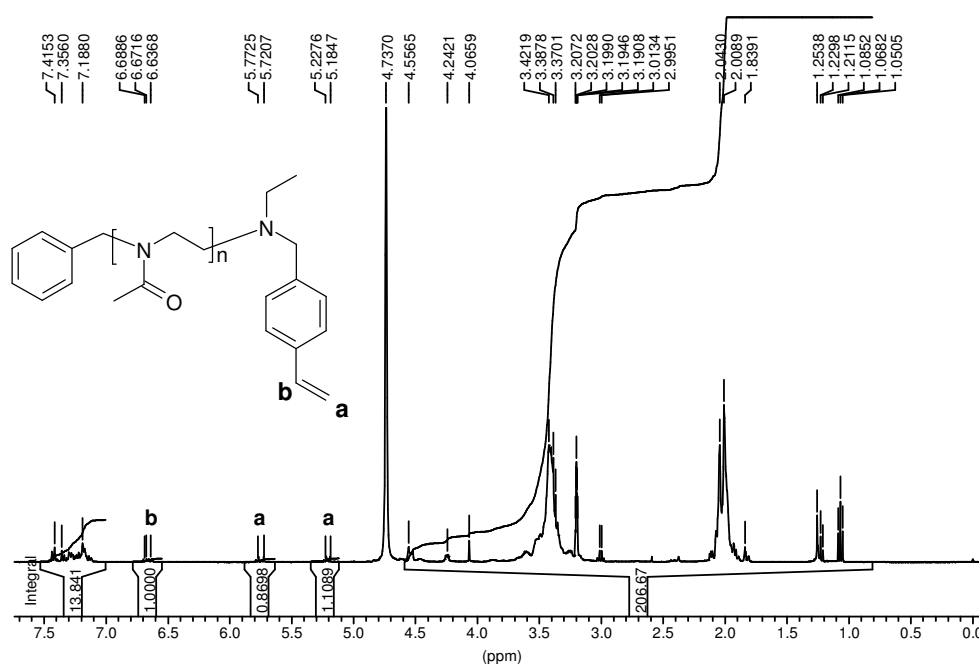


**Abb. 4-44:** Darstellung von *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** durch eine nucleophile Substitution von 4-CMS **49** mit Ethylamin **53**.

Für die Darstellung des Makromonomers **54** wird die CROP von MeOzo **1b** in Benzonitril mit Benzylchlorid bei 110°C initiiert (Abb. 4-45). Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird eine stöchiometrische Menge an entgaster Lösung von *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** in Benzonitril zur Polymerisationslösung gegeben (Verhältnis Polymerkettenenden **3g** : Abbruchreagenz **52** = 1 : 1).



**Abb. 4-45:** Darstellung eines PAEI-Makromonomers **54** durch eine gezielte Abbruchreaktion des PAEI-Polymers **3g** mit *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52**.



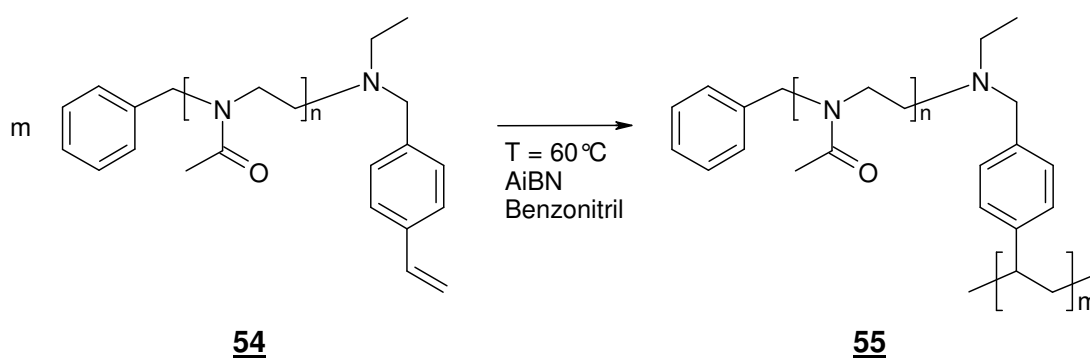
**Abb. 4-46:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des PAEI-Makromonomers **54** aus der gezielt mit *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** abgebrochenen CROP.

In der Abb. 4-46 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des PAEI-Makromonomers **54** dargestellt. Im Bereich zwischen 5,0 bis 7,0 ppm treten die Signale an der Doppelbindung lokalisierten Protonen des gezielt abgebrochenen PAEI-Makromonomers **54** auf (Abb. 4-46, **a** und **b**). Diese Signale sind ein Zeichen dafür, dass das Abbruchreagenz **53** mit dem PAEI-Polymer **3g** reagiert hat. Bei einer vollständig verlaufenden Reaktion müsste das Verhältnis zwischen den Vinyl- und den aromatischen Protonensignalen 3 : 9 betragen (vgl. Strukturformel des Makromonomers **54** in Abb. 4-46). Jedoch wird ein Verhältnis von 3 : 13,84 erhalten (vgl. Abb. 4-46). Daraus ergibt sich, dass nur ca. 51 % der Ketten durch das Abbruchreagenz abgefangen wurden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Darstellung des PAEI-Makromonomers noch zu optimieren ist.

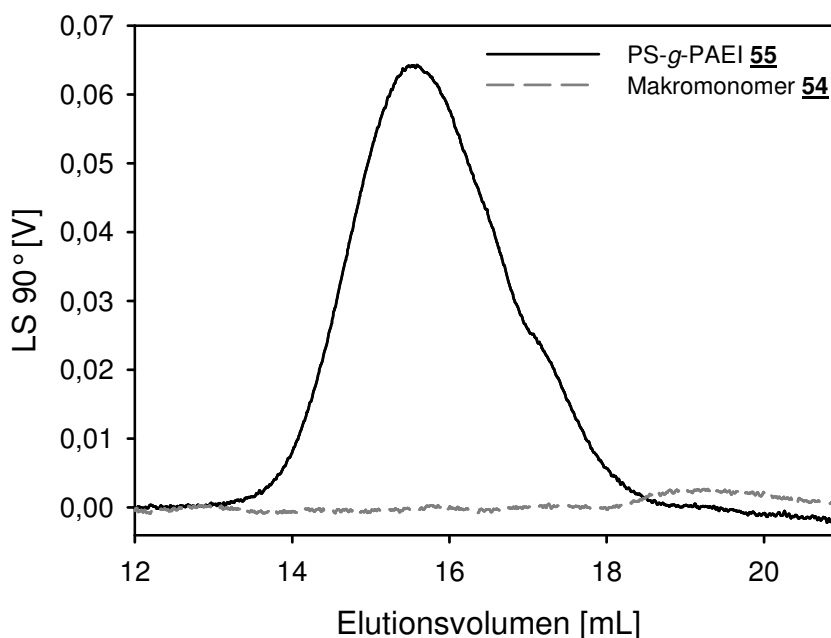
Mit den Ergebnissen aus der gezielten Abbruchreaktion der CROP von MeOzo **1b** konnte gezeigt werden, dass dies eine geeignete Methode ist PAEI-Makromonomere aufzubauen.

#### 4.4.5 Polymerisationen mit dem PAEI-Markomonomer 54

Bevor das multifunktionelle Polymer mit Polyaminseitenketten synthetisiert wird, muss überprüft werden, ob das hergestellte PAEI-Makromonomer 54 radikalisch polymerisiert werden kann. Daher wird das Makromonomer 54 frei radikalisch in Benzonitril mit AIBN bei 60°C polymerisiert (Abb. 4-47). Dabei erhält man als Produkt [Polystyrol-*g*-poly[(*N*-acetyl)-*N*-ethylenimin] PS-*g*-PAEI 55 in einer Ausbeute von 26 %.



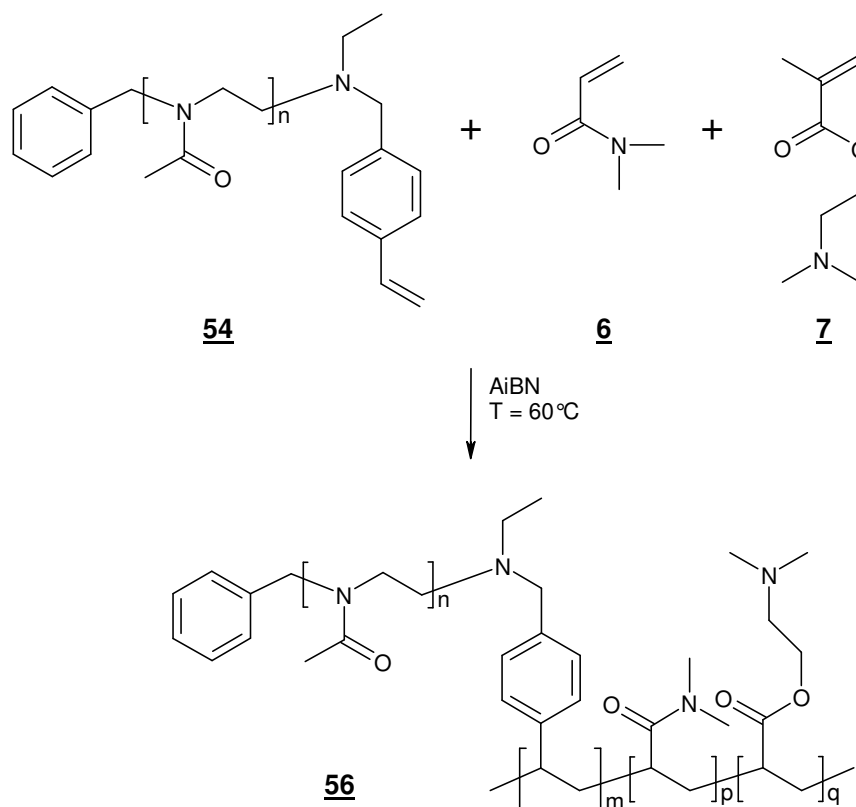
**Abb. 4-47:** Darstellung von PS-*g*-PAEI 55 durch frei radikalische Polymerisation des Markomonomers 54.



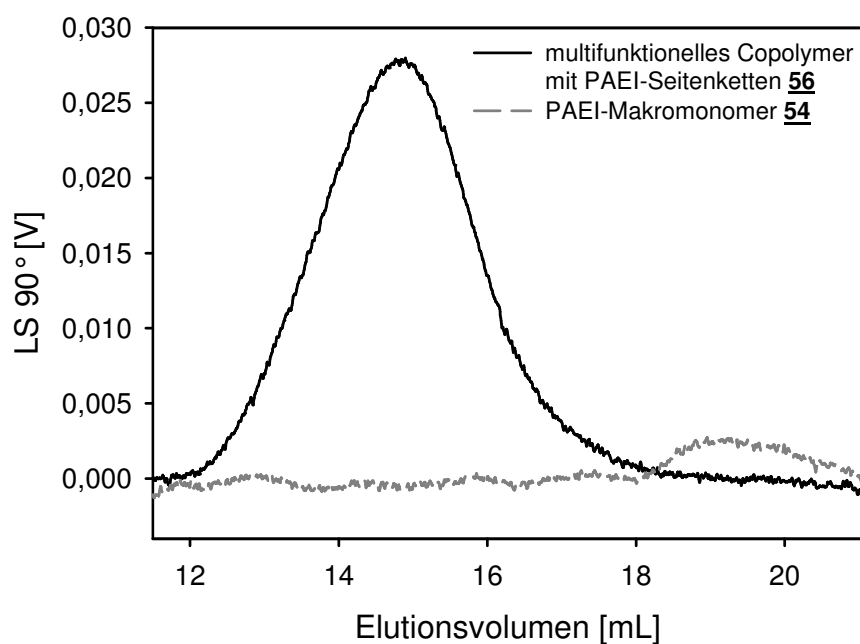
**Abb. 4-48:** GPC-Elutionsdiagramm von PS-*g*-PAEI 55 und dem PAEI-Makromonomer 54.

Sowohl das PAEI-Makromonomer **54** als auch das erhaltene Produkt PS-*g*-PAEI **55** wird mittels GPC untersucht. Die gemessenen Elutionsdiagramme sind in der Abb. 4-48 dargestellt. Das Peakmaximum des Makromonomers **54** liegt bei ca. 19,0 mL und des Graftpolymers **55** bei ca. 15,5 mL. Damit ist das Signalmaximum von PS-*g*-PAEI **55** zu einem niedrigeren Elutionsvolumen verschoben. Dies ist ein Zeichen dafür, dass eine Polymerisation des Makromonomers **54** erfolgte. Das wird auch an den ermittelten Molekulargewichten deutlich. Für das Makromonomer ergibt sich ein Molekulargewicht nach  $^1\text{H-NMR}$  von 1437 g/mol und für das Graftpolymer **55** von 136.000 g/mol ( $M_n$ , DMF-GPC). Angesichts der bei SCHULZ et al. beschriebenen Schwierigkeiten bei der Homopolymerisation von Makromonomeren ist die Homopolymerisation des PAEI-Makromonomers **54** bemerkenswert [140]. Scheinbar ist die sterische Hinderung bei dem Makromonomer **54** nur gering. Deshalb sollte es auch ein relativ gutes Comonomer sein. Außerdem konnte das nicht umgesetzte Makromonomer **54** erfolgreich abgetrennt werden, da im GPC-Elutionsdiagramm von PS-*g*-PAEI **55** kein zweites Signal im Bereich von 19,0 mL Elutionsvolumen auftritt. Daher sollte es möglich sein eine Copolymerisation mit dem Makromonomer durchzuführen, um ein multifunktionelles Polymer mit PAEI-Seitenketten zu erhalten.

Als Comonomere für die Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit PAEI-Seitenketten werden die Monomere DMAA **6**, DMAEMA **7** und der PAEI-Makromonomer **54** gewählt (Abb. 4-49). Die Reaktion wird in Benzonitril mit AIBN als Initiator bei 60°C durchgeführt. Als Produkt erhält man Poly[(*N,N*-dimethyl)acrylamid]-*co*-poly[2-((*N,N*-dimethyl)amino)ethylmethacrylat]-*co*-poly[styrol-*g*-(*N*-acetyl)-*N*-ethylenimin] (PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-(PS-*g*-PAEI)) **56** in einer Ausbeute von 48 %.

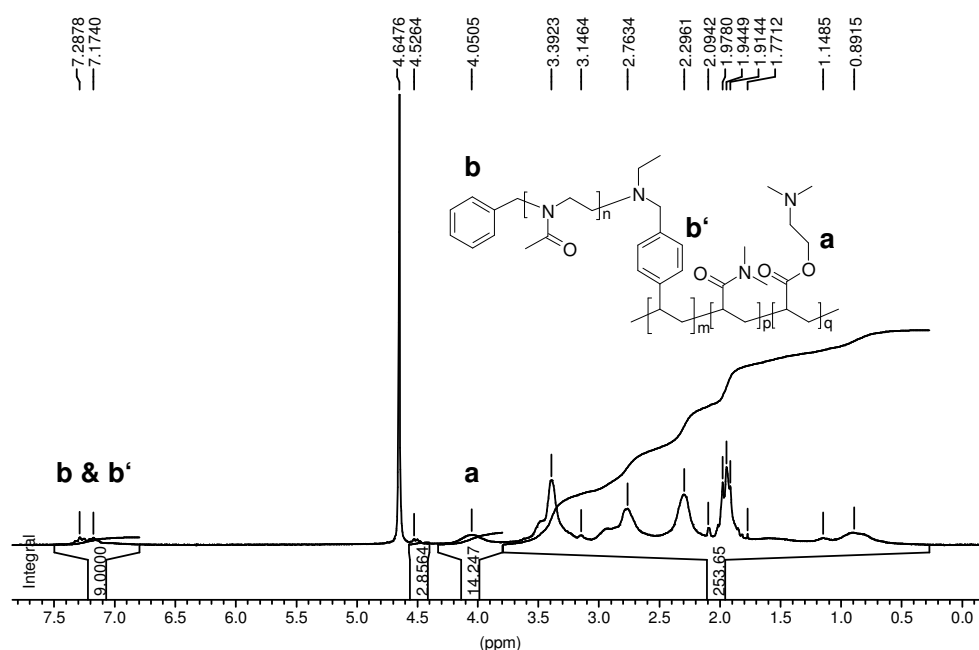


**Abb. 4-49:** Darstellung von PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-(PS-*g*-PAEI) **56** über frei radikalische Polymerisation von DMAA **6**, DMAEMA **7** und dem PAEI-Makroinitiator **54** in Benzonitril mit AIBN als Initiator bei  $60^\circ\text{C}$ .



**Abb. 4-50:** GPC-Elutionsdiagramm des PAEI-Makromonomers **54** und von PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-(PS-*g*-PAEI) **56**.

Die Charakterisierung des Polymers PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-(PS-*g*-PAEI) **56** erfolgt über GPC. Das entsprechende Elutionsdiagramm dieses Polymers und des Makromonomers **54** ist in der Abb. 4-50 gezeigt. Das Peakmaximum des monomodalen Signals des multifunktionellen Copolymers **56** liegt bei ca. 15,0 mL und ist damit im Vergleich zum Peakmaximum des Makromonomers **54** (ca. 19,0 mL) zu einem niedrigeren Elutionsvolumen verschoben. Damit hat eine Copolymerisation stattgefunden. Ob alle Monomere und in welchem Verhältnis in das Copolymer eingebaut worden sind, kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überprüft werden.



**Abb. 4-51:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom multifunktionellen Copolymer mit PAEI-Seitenketten **56**.

In der Abb. 4-51 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des multifunktionellen Copolymers mit PAEI-Seitenketten **56** dargestellt. Im Bereich zwischen 7,5-6,8 ppm liegen die aromatischen Protonensignale, die vom eingebauten Makromonomer **54** stammen (**b** & **b'** in Abb. 4-51). Das Signal im Bereich zwischen 4,3-3,8 ppm kann zwei Protonen des Monomers DMAEMA **7** zu geordnet werden. Damit kann berechnet werden, wie die Zusammensetzung des Copolymers **56** ist. Es ergibt sich ein Verhältnis der Monomere PAEI-Makromonomer **54** : DMAA **6** : DMAEMA **7** im Copolymer **56**



von 1 : 9,23 : 7,13. Somit sind alle Monomere in das Copolymer **56** eingebaut worden, und es ist möglich ein multifunktionelles Copolymer mit PAEI-Seitenketten herzustellen. Jedoch wird das PAEI-Makromonomer **54** schlechter eingebaut als die beiden anderen Monomere, da die Zusammensetzung in der Monomermischung einem Verhältnis von Makromonomer **54** DMAA **6** : DMAEMA **7** = 1 : 4 : 4 entspricht. Sehr wahrscheinlich kann dies auf die sterische Hinderung durch die Polymerkette im Makromonomer **54** zurückgeführt werden. Um eine genaue Aussage über den verhältnismäßigen Einbau des PAEI-Makromonomers **54** in das multifunktionelle Copolymer **56** machen zu können, müssten die Copolymerisationsparameter bestimmt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das PAEI-Makromonomer **54** sowohl co- als auch bemerkenswerterweise homopolymerisiert werden kann. Da es mit DMAEMA **7** und DMAA **6** copolymerisiert werden konnte, ist es denkbar, dass auch eine Copolymerisation zwischen dem Makromonomer **54** und dem Monomer TSEA **12** erfolgreich ist. Daher sollte auch die Synthese eines Quaterpolymers aus diesen vier Monomeren möglich sein. Damit ist ein Weg aufgezeigt worden, um ein multifunktionelles Copolymer mit PAEI-Seitenketten herzustellen. Wenn das Copolymer **56** hydrolysiert oder reduktiv methyliert wird, liegt ein Modellpolymer vor, das in erster Näherung als Nachahmung des Silaffins angesehen werden kann.

Wenn das multifunktionelle Copolymer hydrolysiert wird, liegt die Vermutung nahe, dass auch DMAEMA **7** unter diesen Reaktionsbedingungen angegriffen wird. Jedoch hat die Arbeit von VAN DE WETERING et al. gezeigt, dass auch nach sechs Monaten Inkubationszeit keine Hydrolyse für PDMAEMA bei einem pH-Wert von 11 bei 37°C gemessen werden konnte [144].

## 4.5 Zusammenfassung

Die systematische Untersuchung der Silicatabscheidung soll mit Hilfe von unterschiedlichen Modellsubstanzen erfolgen. Deshalb wurden verschiedene Synthesen entwickelt und eingesetzt.

Für die Darstellung und Nachahmung kurzkettiger Polyamine wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten. Zum einen wurde eine sequentielle Syntheseführung gewählt. Hierdurch ist eine große Bandbreite an Polyaminen mit genau bestimmten Molekulargewicht und wohldefinierter Struktur zugänglich. Auf diese

Weise konnten die Verbindungen HAD **38** und MHAD **39** synthetisiert werden. Jedoch muss angemerkt werden, dass auf diese Weise ebenfalls nur relativ geringe Mengen an Polyaminen zugänglich sind und die Synthese sehr zeitaufwändig ist.

Für die Herstellung größerer Mengen an Polyaminen bietet sich die CROP der 1,3-Oxazaverbindungen MeOzo **1b** und Oxa **2a** an. Über diesen Weg erhält man zunächst die Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a**. Durch Hydrolyse sind die Polyamine PEI **29** und PPI **30** zugänglich, während man durch reduktive Methylierung PMEI **31** und PMPI **32** synthetisieren kann.

Bei der CROP handelt es sich um eine lebende Polymerisation. Daher kann das Molekulargewicht über das Monomer-Initiator-Verhältnis eingestellt werden. Somit können die Kettenlängen der hergestellten Polyamine denen der natürlichen Vorbilder angepasst werden. Bei der Polymerisation hat sich gezeigt, dass der eingestellte Polymerisationsgrad  $P_{n, \text{ein}}$  auch annähernd erreicht wird. Darüber hinaus zeigen die synthetisierten Polyamine eine niedrige Polydispersität und die Molekulargewichtsverteilung ähnelt denen der natürlichen Vertreter [18]. Durch die Hydrolyse oder der reduktiven Methylierung wird diese Verteilung nicht beeinflusst. Daher ist es auf diesem relativ einfachen Wege möglich, große Mengen an Polyaminen einer bestimmten Kettenlängenverteilung herzustellen. Dadurch wird die systematische Untersuchung der Kieselsäurekondensation in Gegenwart von linearen, kurzkettigen Polyaminen zugänglich.

Um den strukturdirigierenden Einfluss amphiphiler Polyamine auf die Silicatabscheidung genauer untersuchen zu können, wurde eine Synthese zur Darstellung eines Polyamins mit Alkylkette entwickelt. Hierzu wurde zunächst *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42** synthetisiert und als Initiator für die CROP von MeOzo **1b** eingesetzt. Durch verschiedene Optimierungsschritte konnte der eingestellte Polymerisationsgrad  $P_{n, \text{ein}}$  bei Octadecyl-PAEI **44** annähernd erreicht werden. Dieses Präpolymer **44** konnte durch Hydrolyse bzw. reduktive Methylierung in Octadecyl-PEI **46** bzw. Octadecyl-PMEI **45** überführt werden. Mit der gewählten Syntheseroute können sowohl die Kettenlänge als auch die Alkylänge variiert werden. Damit sollte es möglich sein, den strukturdirigierenden Einfluss von amphiphilen Polyaminen auf die Silicatabscheidung zu untersuchen und weitere Erkenntnisse zur Biomineralisation von Kieselsäure zu gewinnen.

Für die Nachahmung der Silaffine wurden Modellverbindungen hergestellt, die entsprechende Funktionalitäten tragen. Durch frei radikalische Polymerisation wurden zunächst Homopolymere wie PDMAA **26**, PDMAEMA **21**, PVBA **14** und PHEAA **13** hergestellt, um die Untersuchung des Einflusses einzelner Funktionalitäten auf die Kieselsäurekondensation zu ermöglichen. Um die Wechselwirkungen unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf die Biomineralisation besser verstehen zu können, sollten geeignete Comonomere gefunden werden, die für die Nachahmung des Silaffinpolypeptidrückgrates geeignet sind. Deshalb wurden die Monomere DMAA **6**, DMAEMA **7**, TSEA **11** und VP **5** copolymerisiert. Dabei stellte sich heraus, dass VP **5** als Comonomer nicht geeignet ist. Hingegen sind die drei anderen Monomere DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** erfolgversprechend, da die ermittelten Copolymerisationsparameter für die entsprechenden Comonomerenpaare alle um eins liegen. Deshalb wurden mit diesen drei Monomeren Terpolymere **25** synthetisiert. Hier tritt ebenfalls keine signifikante Bevorzugung eines Monomers auf und es kann von einem statistischen Einbau in das Terpolymer ausgegangen werden. Damit konnten alle funktionellen Gruppen, die für die Nachahmung des Silaffinrückgrates benötigt werden, in einem Polymer vereinigt werden.

Um eine vollständige Nachahmung des Silaffins zu erreichen, muss noch die Polyaminseitenkette eingeführt werden. Hierfür sind verschiedene Syntheserouten denkbar. Als Herstellungsverfahren bietet sich die *grafting-from*-Polymerisation an. Einfachheit halber wurde zunächst als Graftinitiator PS-*co*-PCMS **47** eingesetzt, um die Effektivität zu überprüfen. Dabei stellte sich heraus, dass die Chlorgruppe nicht optimal für die Darstellung von (PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48** ist. Zum einen ist die Polymerisation von MeOzo **1b** unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht sehr effektiv und zum anderen findet eine Kettenübertragungsreaktion statt, so dass lineare PAEI-Ketten als Nebenprodukt auftreten. Möglicherweise könnten diese Probleme umgangen werden, wenn die Reaktionsbedingungen optimiert werden oder eine andere Initiatorgruppe wie beispielsweise die Brom-, Iod- oder Tosylatgruppe verwendet wird. Bei beiden Wegen müssten neue Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Vor diesen aufwendigen Untersuchungen wurde die Darstellung eines multifunktionellen Graftinitiators **50** aus den Monomeren DMAA **6**, DMAEMA **7**, TSEA **12** und 4-CMS **49** vorangestellt. Dabei ergab sich, dass durch eine nucleophile Substitution zwischen DMAEMA **7** und 4-CMS **49** es zu einer Vernetzung des multifunktionellen Graftpolymers **50** kam. Da die anderen möglichen Initiator-

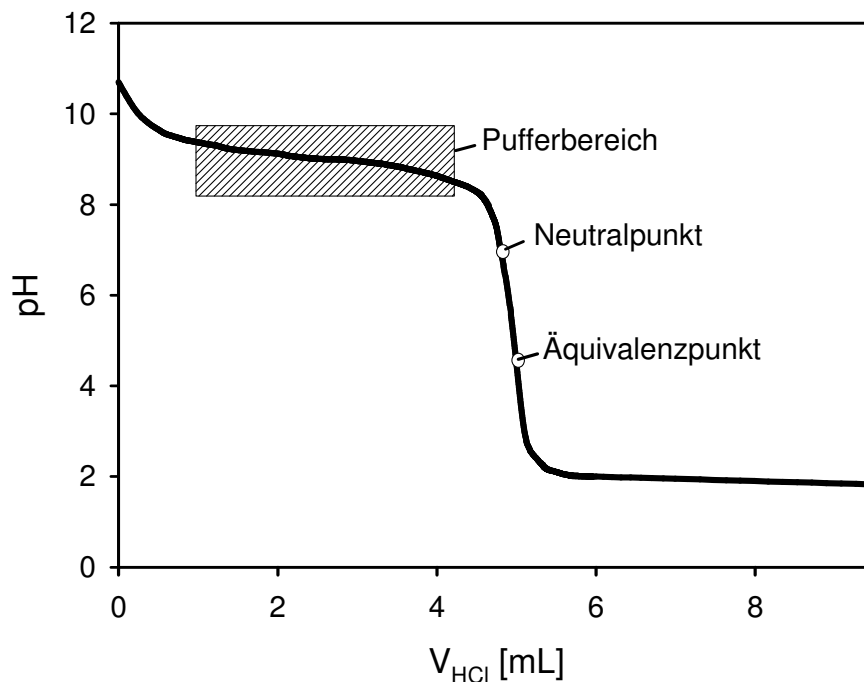
gruppen noch bessere Abgangsgruppen für die nucleophile Substitution sind, scheidet die *grafting-from*-Polymerisation für die Nachahmung des Silaffins aus.

Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenketten ist die Copolymerisation von DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **12** mit einem Polyamin-Makromonomer. Hierfür muss in das Polyamin-Makromonomer eine polymerisierbare Gruppe eingeführt werden. Bei der CROP von MeOzo **1b** oder Oxa **2a** könnte dies durch den verwendeten Initiator oder durch den gezielten Abbruch dieser lebenden Polymerisation erfolgen. Bei der Einführung der polymerisierbaren Gruppe durch den Initiator hat sich jedoch gezeigt, dass die Vinylgruppe unter den Reaktionsbedingungen der CROP von MeOzo **1b** ebenfalls polymerisiert wird. Es konnte nur ein vernetztes Polymer erhalten werden. Hingegen konnte das PAEI-Makromonomer **54** mit einer polymerisierbaren Vinylgruppe durch eine gezielte Abbruchreaktion mit *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** dargestellt werden. Durch die bemerkenswerte Synthese des Graftpolymers PS-*g*-PAEI **55** mit dem PAEI-Makromonomer **54** konnte gezeigt werden, dass die Vinylgruppe tatsächlich polymerisierbar ist. Die Copolymerisation des PAEI-Makromonomers **54** mit DMAA **6** und DMAEMA **7** führte zu einem multifunktionellen Polymer mit PAEI-Seitenketten **56**. Dieses Copolymer könnte nach der Hydrolyse oder der reduktiven Methylierung der Seitenkette als eine erste Modellverbindung zur Nachahmung der Polypeptidgruppe der Silaffine angesehen werden.

## 5. Säure-Base-Verhalten von Polyaminen

### 5.1 Einleitung

Die Kieselsäurekondensation ist, wie bereits in Kapitel 3.2.1 ausgeführt, stark vom pH-Wert abhängig. Somit kann sie sowohl durch Säuren als auch durch Basen beeinflusst werden. Da es sich bei den Polyaminen um Basen handelt, können sie die Kieselsäurekondensation über diese Eigenschaft beeinflussen. Deshalb ist es notwendig das Säure-Base-Verhalten von Polyaminen näher zu untersuchen. Eine Möglichkeit ist die potentiometrische Titration.



**Abb. 5-1:** Schematische Darstellung einer Titrationskurve einer starken Säure mit einer schwachen Base.

Bei der potentiometrischen Titration einer Base, wird eine bestimmte Menge dieser Base vorgelegt und mit einer starken Säure wie beispielsweise Salzsäure titriert. Gemessen wird dabei der pH-Wert für ein bestimmtes zugegebenes Volumen dieser starken Säure. Bei Auftragung des gemessenen pH-Wertes gegen das Volumen der Säure wird eine Kurve mit einem Wendepunkt erhalten, der als Äqui-

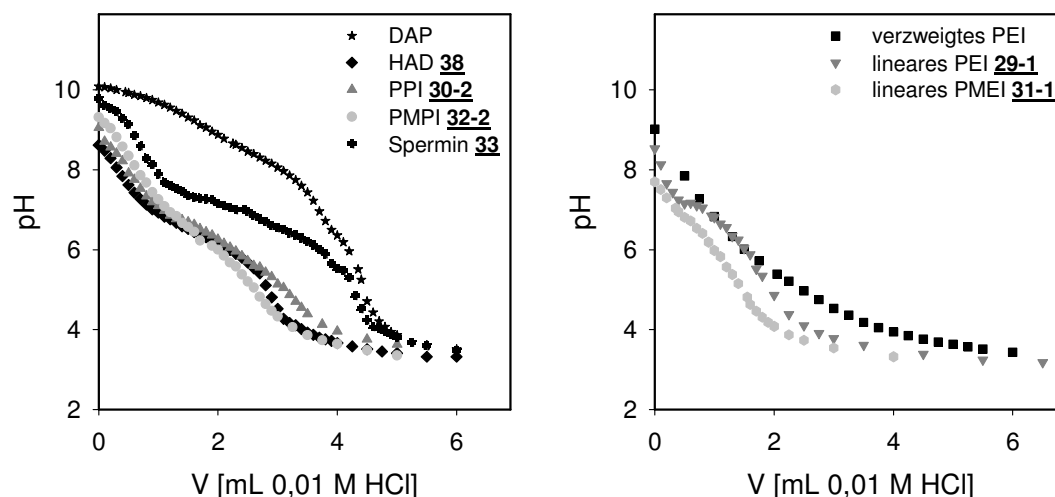
valenzpunkt bezeichnet wird. Handelt es sich um eine starke Base, so liegt der Äquivalenzpunkt bei einem pH-Wert von 7 und fällt mit dem Neutralpunkt zusammen. Bei einer schwachen, monovalenten Base hingegen tritt der Äquivalenzpunkt unterhalb von einem pH-Wert von 7 auf (vgl. Abb. 5-1). Außerdem findet man den so genannten Pufferbereich zwischen dem Anfangs-pH-Wert und dem Äquivalenzpunkt. In diesem Bereich verändert sich der pH-Wert kaum, wenn weitere Säure oder auch Base zugesetzt wird. Daher verläuft die Kurve hier annähernd parallel zur Abszisse. Die größte Pufferwirkung liegt vor, wenn genau die Hälfte der Base neutralisiert ist. An diesem Punkt ist die Stoffmenge sowohl der Base als auch ihres Salzes (korrespondierende Säure) gleich groß und der hier ermittelte pH-Wert entspricht dem  $pK_S$ -Wert (logarithmierte Säurekonstante). Dieser Punkt ist wie folgt definiert:

$$pK_S = \text{pH}_{C_{\text{Base}}=C_{\text{Säure}}} + \log \frac{C_{\text{Base}}}{C_{\text{Säure}}} = \text{pH}_{C_{\text{Base}}=C_{\text{Säure}}} + \log 1 = \text{pH} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Somit ist es möglich den  $pK_S$ -Wert und damit die Säurekonstante  $K_S$  durch Herstellung einer äquimolaren Lösung an Base und korrespondierender Säure zu ermitteln. Jedoch versagt diese Methode bei Polyaminen, da die Herstellung einer äquimolaren Lösung aufgrund der Molekulargewichtsverteilung und der unterschiedlichen Basizitäten der Aminfunktionalitäten bei diesen Verbindungen nicht praktikabel ist. Deshalb ist es sinnvoller den  $pK_S$ -Wert über potentiometrische Titration zu ermitteln. Daraus ergibt sich das Volumen der Salzsäure, die für die Neutralisation von 50 % der Base benötigt wird. Mit diesem erhaltenen Volumen können der entsprechende pH-Wert und damit der  $pK_S$ -Wert bestimmt werden.

In den Polyaminen PEI **29** und PPI **30** kommen nur sekundäre und in PMEI **31** und PMPI **32** nur tertiäre Amingruppen vor. Außerdem ist die sterische Hinderung bei der Protonierung einer Amingruppe in den Polyaminen ungefähr gleich groß. Damit gibt es für den ersten Protonierungsschritt ein Äquivalenzpunkt. Soll jedoch eine weitere Amingruppe in dem Polymermolekül protoniert werden, wird dies aufgrund COULOMBSCHER Abstoßungskräfte erschwert. Dadurch unterscheiden sich die Amingruppen im un-, einfach-, zweifach- usw. mehrfachgeladenen Polymermolekül und es treten daher mehrere Äquivalenzpunkte und Pufferbereiche auf. Der pH-Wert-Unterschied zwischen diesen einzelnen Punkten bzw. Bereichen ist jedoch sehr klein.

Deshalb sind die Bestimmung der einzelnen Äquivalenzpunkte oder Pufferbereiche und deren Zuordnung zu den jeweiligen Basengruppen sehr schwierig. Um dies zu verdeutlichen sind in der Abb. 5-2 die Titrationskurven unterschiedlicher (Poly)-Amine dargestellt.



**Abb. 5-2:** Titrationskurven aus der potentiometrischen Titration von unterschiedlichen (Poly-)Aminen mit 0,01 M Salzsäure. Links: 1,3-Diaminopropan (DAP,  $\square$ ), HAD 38 ( $\square$ ), PPI 30-2 ( $\blacktriangle$ ), PMPI 32-2 ( $\bullet$ ) und Spermin 33 ( $\square$ ). Rechts: verzweigtes PEI (kommerziell erworben, Aldrich, Kat.-Nr. 18,197-8,  $M_w = 750\,000$  g/mol (über Lichtstreuung),  $M_n = 60\,000$  g/mol (über GPC);  $\blacksquare$ ), PEI 29-1 ( $\blacktriangledown$ ) und PMEI 31-1 ( $\bullet$ ).

Die zwei  $pK_S$ -Werte für 1,3-Diaminopropan (DAP) liegen laut SUH et al. bei  $pK_1 = 10,62$  und  $pK_2 = 8,54$  [145]. Die Titrationskurve mit dem zu erwartenden Verhalten von DAP ist in der Abb. 5-2 (linke Grafik) gezeigt. Der erste, nur schwer zu erkennende Äquivalenzpunkt tritt bei einem pH-Wert von ca. 9,2 und nach Zugabe von ca. 1,6 mL 0,01 M Salzsäure auf. Ein zugehöriger Pufferbereich für die DAP-Lösung wird nicht beobachtet, da der  $pK_1$ -Wert darauf hindeutet, dass es sich hierbei um eine mittelstarke bis starke Base handelt. Hingegen tritt ein Pufferbereich, der zum zweiten  $pK_S$ -Wert gehört, in einem pH-Bereich zwischen 8,4 bis 8,0 und einem zugegebenen Volumen von ca. 2,5 bis 3,0 mL 0,01 M Salzsäure auf. Der

zweite Äquivalenzpunkt liegt bei 4,3 mL zugegebener 0,01 M Salzsäure und einem pH-Wert von 5,84.

Auch beim Spermin kann man zwei Äquivalenzpunkte und ein Pufferbereich erkennen. Der erste beobachtbare Äquivalenzpunkt liegt bei einem pH-Wert um 8,6 und einer Salzsäurezugabe von ca. 0,7 mL und der zweite bei einem pH-Wert um 4,9 und einem Salzsäurevolumen von ca. 4,3 mL. Mit diesen Werten ist es möglich einen  $pK_S$ -Wert zu ermitteln, der bei ca. 7 liegt. Bei BORKOVEC und KOPER et al. sind die  $pK_S$ -Werte einer chemisch sehr ähnlichen Verbindung (1,5,9,13-Tetraazatridecan) aufgeführt [146]. Die  $pK_S$ -Werte liegen bei  $pK_1 = 10,46$ ,  $pK_2 = 9,82$ ,  $pK_3 = 8,54$  und  $pK_4 = 7,21$ . Damit scheint es sich bei dem ermittelten  $pK_S$ -Wert für das Spermin **33**, um den letzten Protonierungsschritt zu handeln. Die drei anderen  $pK_S$ -Werte liegen scheinbar weitaus höher, so dass der erste, zweite und dritte Protonierungsschritt in einem pH-Bereich fällt, bei denen mittelstarke bis starke Basen reagieren.

Nur einen Äquivalenzpunkt findet man bei dem Polyamin HAD **38**. Jedoch fällt die Bestimmung schwer und ist somit auch relativ ungenau, da die Steigung um den Äquivalenzpunkt sehr gering ist. Der Äquivalenzpunkt für HAD **38** liegt bei einem pH-Wert von ca. 4,8 und einem Salzsäurevolumen von ca. 2,9 mL.

Bei allen anderen Titrationskurven können keine einzelnen Äquivalenzpunkte erkannt und somit keinem pH-Wert zugeordnet werden. Auch werden keine Pufferbereiche für die einzelnen Amingruppen beobachtet. Somit können keine Säurekonstanten  $K_s$  über Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Protolysegleichung oder über die Gl. 5-1 direkt ermittelt werden. Dieses Phänomen tritt bei den Polyaminen PEI **29-1**, PMEI **31-1**, PPI **30-2** und PMPI **32-2** sowie dem kommerziell erhältlichen verzweigtem PEI auf. Um trotzdem eine Aussage über das Säure-Base-Verhalten von Polyaminen treffen zu können, wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt.

Eine Methode wurde von BORKOVEC und KOPER unter Verwendung des ISING Modells aus der statistischen Mechanik entwickelt [146-150]. Dabei griffen sie auf die Arbeiten von SMITS et al. zurück, die im Jahre 1993 erste potentiometrische Titrations an linearen PEIs sowohl ohne als auch in Gegenwart von Natriumchlorid durchführten [151]. Dabei wurde das potentiometrische Verhalten der linearen PEIs über die elektrostatischen Wechselwirkungen der geladenen Gruppen untereinander und zwischen den Ladungen und den PEI-Ketten berücksichtigt. Durch Anwendung des Ising Models auf das Dissoziationsgleichgewicht konnte der Verlauf der



experimentell erhaltenen Titrationskurven durch drei nichtlineare Gleichungen, die voneinander abhängig sind, beschrieben werden (Gl. 5-2 bis Gl. 5-4) [151].

$$pH = pK_0 + \log \frac{1-\beta}{\beta} + \log \frac{(1-2\beta+x_d)^2 \cdot \beta}{(\beta-2x_d+x_t) \cdot (1-\beta)^2} \quad \text{Gl. 5-2}$$

$$\varepsilon_d = \log \frac{(\beta-2x_d+x_t)^2 \cdot x_d}{(1-2\beta+x_d) \cdot (x_d-x_t)^2} \quad \text{Gl. 5-3}$$

$$\varepsilon_t = \log \frac{(x_d-x_t)^2}{x_t \cdot (\beta-2x_d+x_t)} \quad \text{Gl. 5-4}$$

Dabei entspricht  $\beta$  dem Anteil der geladenen Monomerbausteine im Polyamin,  $x_d$  dem Anteil der doppelt geladenen Moleküle,  $x_t$  den dreifach geladenen Molekülen und  $K_0$  ist die Dissoziationskonstante der geladenen basischen Gruppe [151]. Bei  $pK_0$  handelt es sich um den negativen dekadischen Logarithmus von  $K_0$ .  $\varepsilon_d$  und  $\varepsilon_t$  sind die sich durch die elektrostatischen Wechselwirkungen ergebenden überschüssigen Energien. Mit diesem Ansatz war es SMITS et al. möglich den Verlauf der potentiometrischen Titrationskurven durch die drei Parameter  $K_0$ ,  $\varepsilon_d$  und  $\varepsilon_t$  zu beschreiben [151].

BORKOVEC und KOPER haben diesen Ansatz noch weiter entwickelt, so dass die Berechnung von  $pK_S$ -Werten für die einzelnen Amingruppen möglich ist [146]. Der Ansatz geht hier davon aus, dass es  $N$  verschiedene Säure-Basen-Gruppen im Molekül gibt, die protoniert oder nicht protoniert vorliegen können. Der Protonierungszustand einer individuellen Gruppe  $i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) kann als Variable  $s_i$  mit  $s_i=0$  für den unprotonierten und mit  $s_i=1$  für den protonierten Zustand beschrieben werden. Auf der anderen Seite wird der Protonierungszustand des gesamten Moleküls über einen Satz Variablen  $s_1, s_2, \dots, s_N$  charakterisiert. Die freie Energie  $J(s_1, s_2, \dots, s_N)$  dieses Moleküls mit den unterschiedlichen Protonierungszuständen kann dann wie in Gl. 5-5 geschrieben werden.

$$J(s_1, s_2, \dots, s_N) = \sum_i f_i^{(1)}(s_i) + \sum_{ij} f_{ij}^{(2)}(s_i, s_j) + \sum_{ijk} f_{ijk}^{(3)}(s_i, s_j, s_k) + \dots \quad \text{Gl. 5-5}$$

Durch die Annahme, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen bei höheren Ordnungen nur einen geringen Einfluss auf die freie Energie  $J(s_1, s_2, \dots, s_3)$  haben, wird die Gl. 5-5 nach dem dritten Glied abgebrochen [146]. Bei der Variablen  $s_i$  handelt es sich um eine diskrete Variable (d.h.  $s_i = 0$  oder 1), deshalb kann die Funktion  $f_i^{(1)}(s_i)$  als Linearkombination von  $s_i$  und  $1 - s_i$ , die Funktion  $f_{ij}^{(2)}(s_i, s_j)$  als Linearkombination von  $s_i s_j$ ,  $(1 - s_i) s_j$ ,  $s_i (1 - s_j)$  und  $(1 - s_i)(1 - s_j)$  und analog für  $f_{ijk}^{(3)}(s_i, s_j, s_k)$  geschrieben werden. Dadurch ist eine Vereinfachung der Gl. 5-5 zu Gl. 5-6 möglich.

$$J(s_1, s_2, \dots, s_N) = -\sum_i \mu_i s_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} E_{ij} s_i s_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} L_{ijk} s_i s_j s_k \quad \text{Gl. 5-6}$$

Ohne Verlust der Allgemeingültigkeit kann der Nullpunkt der freien Energie für das vollständig deprotonierte Molekül gewählt werden und angenommen werden, dass die Paar- und Triplet-Energien  $E_{ij}$  und  $L_{ijk}$  verschwinden, wenn zwei der Indize gleich sind [146]. Darüber hinaus konnten BORKOVEC und KOPER feststellen, dass die Matrix der Koeffizienten symmetrisch ist. Diese Art der freien Energie entspricht der Ising-Hamilton-Gleichung in einem inhomogenen Feld in der statistischen Mechanik.

Unter Einbeziehung der Säurekonstante  $K_n$

$$K_n = \frac{[BH_n]}{[B_{n-1}] \cdot [H]} \quad \text{Gl. 5-7}$$

sowie des Massenwirkungsgesetzes und damit der Bildungskonstante  $\bar{K}_n$

$$\bar{K}_n = \frac{[BH_n]}{[B] \cdot [H]^n} \quad \text{Gl. 5-8}$$

als auch des Zusammenhanges der Bildungskonstanten und der Säurekonstanten

$$\bar{K}_n = \prod_{i=1}^n K_i \quad \text{Gl. 5-9}$$

ist es möglich unter Anwendung des Kronecker  $\delta^4$  eine Formel herzuleiten, mit deren Hilfe die einzelnen  $pK_s$ -Werte der Säure-Base-Gruppen bestimmt werden können (Gl.5-10)<sup>25</sup>.

$$\bar{K}_n = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} 10^{q(s_1, \dots, s_N)} \delta_{n, \sum_i s_i} \quad \text{Gl. 5-10}$$

mit

$$q(s_1, \dots, s_N) = \sum_i p\hat{K}_i s_i - \sum_{i < j} \varepsilon_{ij} s_i s_j - \sum_{i < j < k} \lambda_{ijk} s_i s_j s_k \quad \text{Gl. 5-11}$$

Dabei handelt es sich bei  $p\hat{K}_i$  um die dekadisch logarithmierten Säurekonstanten der einzelnen Säure-Base-Gruppen im polyprotischen Molekül.  $\varepsilon_{ij}$  und  $\lambda_{ijk}$  sind die Paar- und Triplet-Wechselwirkungsparameter, die in Beziehung zu den Paar- und Triplet-Energien  $E_{ij}$  und  $L_{ijk}$  stehen [146]. Wie man an diesen Ausführungen sieht, erhält man recht komplexe Formeln, die nur mit entsprechenden Softwarepaketen zu lösen wären. Eine entsprechende Auswertung der Daten hätte allerdings den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Deshalb wird auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen, das von SUH et al. entwickelt wurde.

## 5.2 Das Modell nach Suh et al.

SUH et al. untersuchten PEIs und Poly(allylamine) mit mehr als 1000 Basengruppen mittels potentiometrischer Titration [145]. Bei solchen polyvalenten Basen ist es nicht möglich einzelne Äquivalenzpunkte zu ermitteln oder einer bestimmten Amingruppe zuzuordnen. Deshalb wird für dieses Modell der Deprotonierungsquotient  $Q$  eingeführt (Gl. 5-12). Bei diesem Quotienten  $Q$  handelt es sich um das Verhältnis von unprotonierten ( $f_B$ ) zu protonierten Amingruppen ( $f_{BH^+}$ ).

---

<sup>24</sup> Mit dem Kronecker  $\delta$  kann man das Skalarprodukt orthonormierter Basisvektoren  $e_1, \dots, e_n$  als  $(e_i, e_j) = \delta$  schreiben.

<sup>25</sup> Für die genaue Herleitung der Gleichung sei auf die Literaturstelle [2] verwiesen.

$$Q = \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{(1 - f_{BH^+})}{f_{BH^+}} \quad \text{Gl. 5-12}$$

Als weitere Annahme wird ein lineares Verhalten des logarithmischen Deprotonierungsquotienten  $\log Q$  zum pH-Wert postuliert (Gl. 5-13). Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  für das untersuchte Polymer bei einer bestimmten Konzentration empirisch ermittelbare Werte (vgl. Gl. 5-18).

$$\log Q = \alpha \cdot pH + \beta \quad \text{Gl. 5-13}$$

Außerdem wird auf die Autoprotolyse des Wasser  $K_w$  (Gl. 5-14), der Ladungsbilanzgleichung (Gl. 5-15) und der Massenbilanzgleichungen (Gl. 5-16 und Gl. 5-17) zurückgegriffen.

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad \text{Gl. 5-14}$$

$$f_{BH^+} \cdot [P]_t + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \text{Gl. 5-15}$$

$$[P]_t = \frac{v_0 \cdot [P]_0}{v_0 + v} \quad \text{Gl. 5-16}$$

$$[Cl^-] = \frac{v}{v_0 + v} \cdot [HCl]_0 \quad \text{Gl. 5-17}$$

Dabei steht  $[H^+]$  für die Protonen-,  $[OH^-]$  für die Hydroxidionen- und  $[Cl^-]$  für die Chloridionenkonzentration.  $[HCl]_0$  und  $[P]_0$  sind die Konzentrationen der verwendeten Salzsäure und der Stammlösung des Polyamins bezogen auf die Basengruppen. Die sich während der Titration ändernde Konzentration der Basengruppen des Polyamins wird mit  $[P]_t$  bezeichnet. Das vorgelegte Volumen der Polyamin-Stammlösung wird als  $v_0$  und das Volumen der zugesetzten Salzsäure als  $v$  benannt. Mit den Gleichungen Gl. 5-12 bis Gl. 5-17 kann die Gleichung Gl. 5-18 aufgestellt werden.

$$v = \frac{v_0 \cdot \left( \frac{[P]_0}{1 + [H^+]^{-\alpha} \cdot 10^{\beta}} - \frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] \right)}{[HCl]_0 + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]} \quad \text{Gl. 5-18}$$

Alle aufgeführten Parameter in der Gl. 5-18 sind entweder Konstanten ( $K_w$ ,  $v_0$ ,  $[HCl]_0$  und  $[P]_0$ ) oder können durch die potentiometrische Titration ( $v$  und  $[H^+]$ ) erhalten werden. Durch nichtlineare Regression mit der Gleichung Gl. 5-18 können die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte bestimmt werden, die für die Lösung der Gl. 5-13 benötigt werden [145].

Anhand der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte ist es nicht möglich, sofort eine Aussage über das Säure-Base-Verhalten der (Poly-)Amine zu treffen. Deshalb führen SUH et al. eine scheinbare Säurekonstante  $K^{app}$  ein. Diese wird, ähnlich wie die Säurekonstante  $K_S$ , über das Produkt der Protonenkonzentration  $[H^+]$  und das Verhältnis zwischen der Konzentration der konjugierten Base und der der Säure ( $[A^-]/[HA]$ ) definiert. Dieses Verhältnis entspricht im Falle von  $K^{app}$  dem Deprotonierungsgrad  $Q$ .

$$K^{app} = Q \cdot [H^+] \quad \text{Gl. 5-19}$$

Durch die Kombination der Gl. 5-19 mit der Gl. 5-13 erhält man die logarithmische scheinbare Säurekonstante  $pK^{app}$ , die linear abhängig vom pH-Wert ist (Gl. 5-20). Dies unterscheidet sie von der normalen logarithmischen Säurekonstante  $pK_S$ , die unabhängig vom pH-Wert ist.  $pK^{app}$  ist somit auch ein Maß für die Basizität der (Poly-)Amine bei dem jeweiligen pH-Wert.

$$pK^{app} = (1 - \alpha) \cdot pH - \beta \quad \text{Gl. 5-20}$$

Somit ist es notwendig, zunächst die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte zu ermitteln. Diese Werte wurden für die untersuchten (Poly-)Amine (verzweigtes PEI<sup>26</sup>, lineares PEI **29-1**, PMEI **31-1**, DAP, Spermin **33**, HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2**) unter Ver-

---

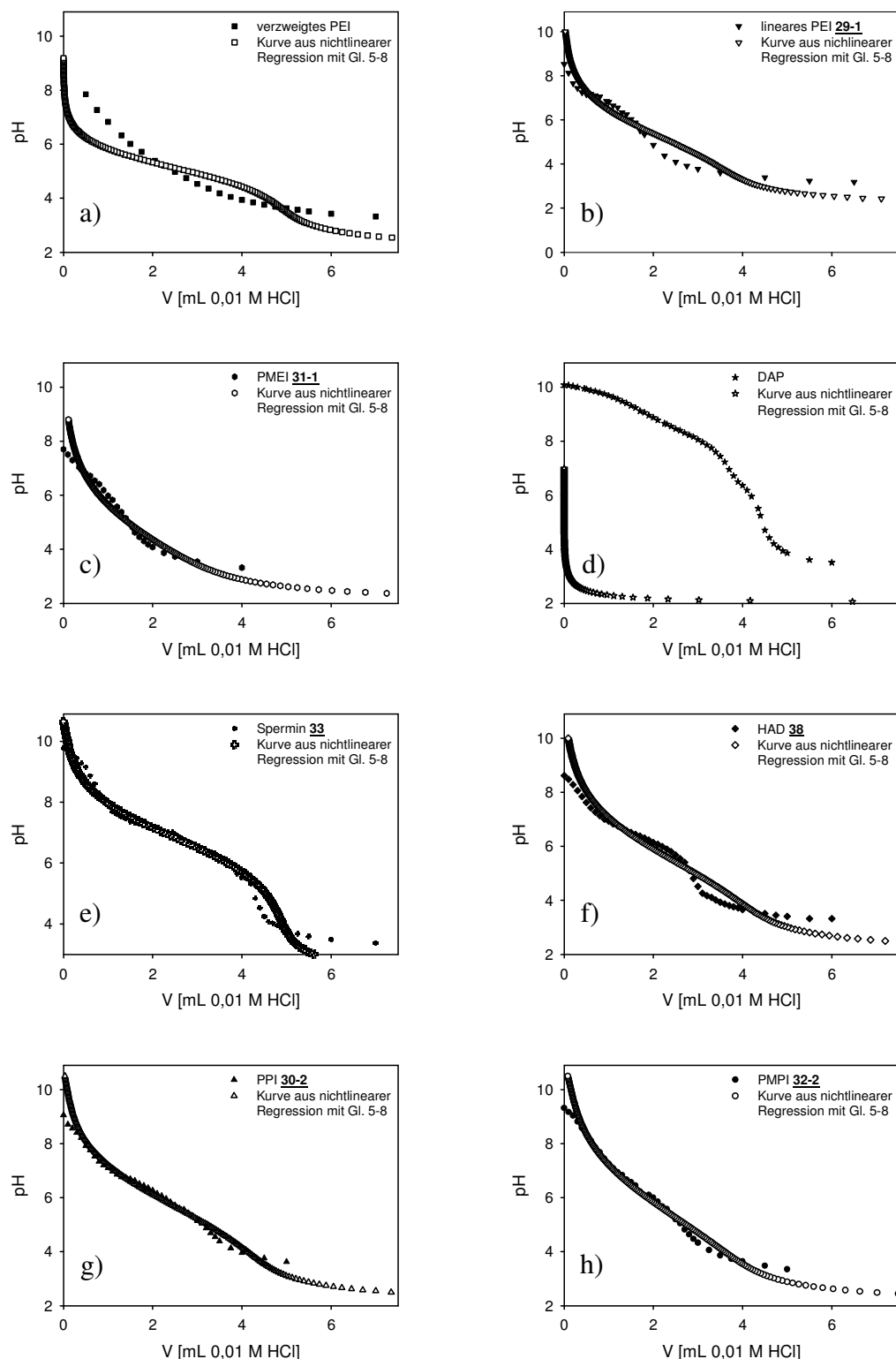
<sup>26</sup> Das verzweigte PEI wurde bei Sigma-Aldrich erworben. Die Katalog-Nummer ist 18,197-8.  $M_n \sim 60\,000$  g/mol (GPC);  $M_w \sim 750\,000$  (über Lichtstreuung) g/mol. Vor Verwendung wurde das Produkt gefriergetrocknet.

wendung der oben benannten Gl. 5-18 mittels nichtlinearer Regression bestimmt (Tab. 5-1).

Tab. 5-1:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte der (Poly-)Amine aus der nichtlinearen Regression mittels Gl. 5-18.

untersuchtes (Poly-)Amin	$\alpha$	$\beta$
verzweigtes PEI	0,8510 $\pm$ 0,4041	-4,3584 $\pm$ 2,0182
lineares PEI <b>29-1</b> , $P_n = 8-9$	0,3840 $\pm$ 0,0462	-1,8542 $\pm$ 0,2426
lineares PMEI <b>31-1</b> , $P_n = 8-9$	0,3287 $\pm$ 0,0251	-1,2539 $\pm$ 0,1165
DAP	13,3	25,0
Spermin <b>33</b>	0,5351 $\pm$ 0,0327	-3,6592 $\pm$ 0,2256
HAD <b>38</b>	0,3647 $\pm$ 0,0216	-1,9790 $\pm$ 0,1220
PPI <b>30-2</b> , $P_n = 12-13$	0,3879 $\pm$ 0,0126	-2,1960 $\pm$ 0,0749
PMPI <b>32-2</b> , $P_n = 12-13$	0,3085 $\pm$ 0,0128	-1,6234 $\pm$ 0,0724

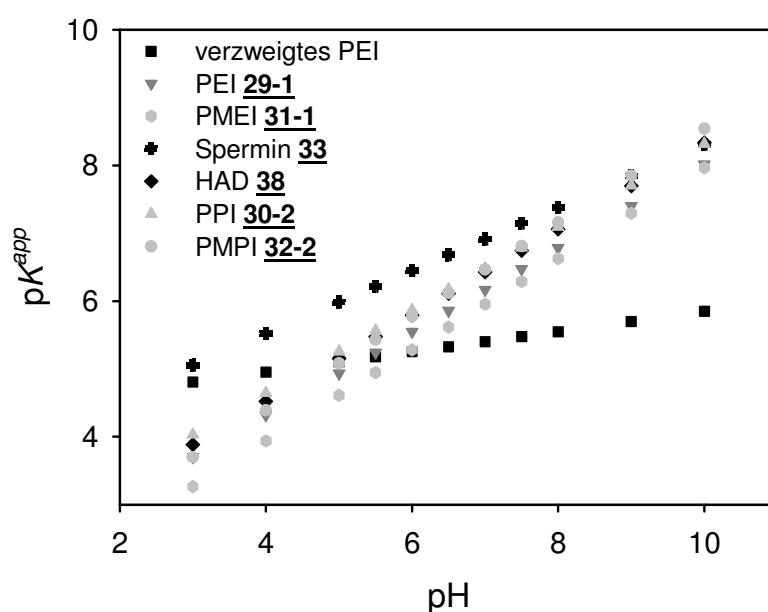
Die kleinsten  $\alpha$ -Werte treten für PMPI **32-2** ( $\alpha = 0,3085$ , Tab. 5-1, Spalte 2, Zeile 9) und PMEI **31-1** auf ( $\alpha = 0,3287$ , Tab. 5-1, Spalte 2, Zeile 4). Für die Polyamine PEI **29-1** und PPI **30-2** liegen die sehr ähnlichen  $\alpha$ -Werte etwas höher bei ca. 0,385 (Tab. 5-1, 2. Spalte, Zeilen 3 und 8). Etwas niedriger ist der  $\alpha$ -Wert für HAD **38** (Tab. 5-1, 2. Spalte, Zeile 7), während für Spermin **33** dieser mit 0,5351 höher liegt (Tab. 5-1, 2. Spalte, Zeile 6). Ein noch größerer  $\alpha$ -Wert tritt für das verzweigte PEI auf (Tab. 5-1, Spalte 2, Zeile 2). Der höchste  $\alpha$ -Wert wird für DAP ermittelt, der sehr stark von den anderen Werten abweicht (Tab. 5-1, Spalte 2 Zeile 5). Ein ähnlicher Trend tritt auch bei den  $\beta$ -Werten auf (Tab. 5-1, Spalte 3). Eine deutliche Ausnahme ist DAP, bei dem kein negativer, sondern ein sehr hoher positiver Wert ermittelt wurde. Daher soll ein Vergleich zwischen den praktisch bestimmten Titrationskurven mit der theoretischen Kurve, die sich durch einsetzen der Daten in die Gl. 5-18 ergibt, erfolgen (Abb. 5-3). Damit sollte es auch möglich sein, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte auf ihre Eignung zur Beschreibung der Titrationskurven der (Poly-)Amine zu überprüfen und damit ihre Anwendbarkeit für die Bestimmung der  $pK^{app}$ -Werte.



**Abb. 5-3:** Grafische Darstellung der Titrationskurven und der mit den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werten mit Gl. 5-18 berechneten Kurven. a) kommerziell erworbenes verzweigtes PEI, b) lineares PEI 29-1, c) PMEI 31-1, d) DAP, e) Spermin 33, f) HAD 38, g) PPI 30-2, h) PMPI 32-2.

An der Abb. 5-3 d wird deutlich, dass die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte von DAP mit der Gl. 5-18 keine Kurve ergeben, die der Titrationskurve entspricht. Der Kurvenverlauf aus der nichtlinearen Regression ist vollständig anders als der aus der potentiometrischen Titration praktisch ermittelte Verlauf. Scheinbar versagt hier der Regressionsalgorithmus, der angewendet wird. Somit können für DAP über die nichtlineare Regression keine sinnvollen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte ermittelt werden. Jedoch kann mit diesem Verfahren der Kurvenverlauf für alle anderen untersuchten Polyamine gut beschrieben werden. Eine etwas stärkere Abweichung zwischen praktisch ermittelter Titrationskurve und theoretisch berechneten Kurvenverlauf tritt beim verzweigten PEI auf (Abb. 5-3 a). Auch in der Arbeit von SUH et al. findet man ähnliche Abweichungen für verzweigtes PEI [145]. Damit scheint das Modell nach SUH et al. weniger gut für das verzweigte PEI geeignet zu sein als für die anderen untersuchten Polyamine. Aber auch bei PEI **29-1** und HAD **38** treten auffällige Abweichungen auf (vgl. Abb. 5-3 b und Abb. 5-3 f).

Die Abb. 5-3 a bis h veranschaulichen, dass alle  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte (bis auf DAP) zur Ermittlung von  $pK^{app}$ -Werten eingesetzt werden können. Aufgrund der Abhängigkeit der  $pK^{app}$ -Werte vom pH-Wert (vgl. Gl. 5-20), wird der pH-Wert für die Bestimmung des Verlaufes der  $pK^{app}$ -Werte variiert (Abb. 5-4 und Kap. 8.4, Tab. 8-1).

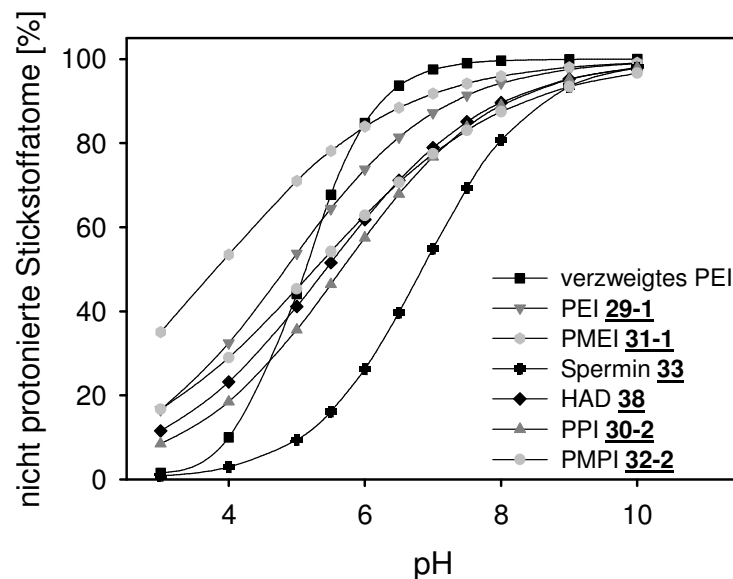


**Abb. 5-4:**  $pK^{app}$ -Werte bei unterschiedlichen pH-Werten und für verschiedene 0,001 M (Poly-)Amin-Lösungen.



Aus Gl. 5-20 und den ermittelten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werten ist ersichtlich, dass die  $pK^{app}$ -Werte mit steigenden pH-Wert linear anwachsen sollten. Dies wird auch aus den in der Abb. 5-4 dargestellten Kurven aller untersuchten (Poly-)Amine deutlich. Eine Erklärung hierfür können elektrostatische Wechselwirkungen sein. Mit abnehmenden pH-Wert steigt die Anzahl der protonierten Stickstoffatome im Polymer und damit der positiven Ladungen an. Die resultierenden repulsiven Wechselwirkungen erschweren die Implementierung einer weiteren positiven Ladung in das Molekül. Damit trotzdem eine Protonierung eines weiteren Stickstoffatoms erfolgen kann, muss die Protonenkonzentration erhöht werden. Noch anschaulicher wird dies bei Betrachtung des Anteils nicht protonierter Stickstoffatome in den (Poly-)Aminen. Um die entsprechenden Werte zu ermitteln, muss zunächst der Deprotonierungsquotient  $Q$  bei dem entsprechenden pH-Wert mit Gl. 5-19 berechnet werden. Da es sich bei dem Deprotonierungsquotienten  $Q$  um das Verhältnis von unprotonierten ( $f_B$ ) zu protonierten Amingruppen ( $f_{BH^+}$ ) handelt, ist durch umformen der Gl. 5-12 und anwenden der Prozentrechnung der prozentuale Anteil an nicht protonierten Stickstoffatomen in den Polyaminen über Gl. 5-21 zugänglich.

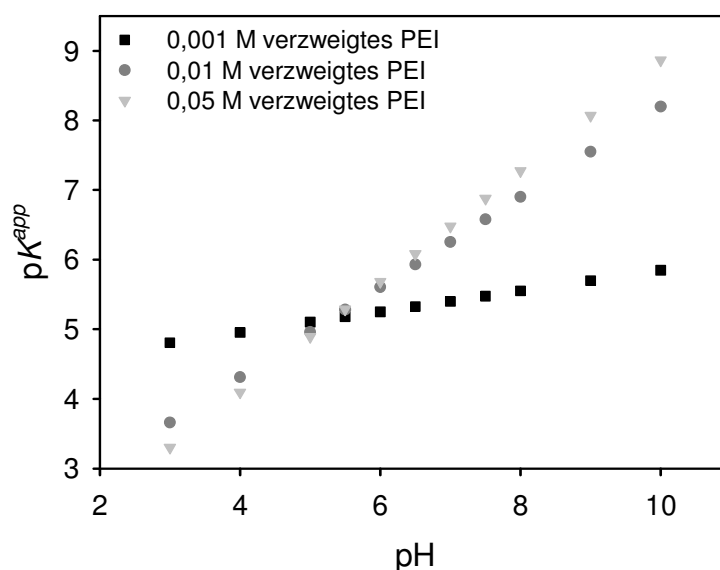
$$f_B = 100\% \cdot \frac{Q \cdot f_{BH^+}}{Q \cdot f_{BH^+} + f_{BH^+}} = 100\% \cdot \frac{Q}{Q+1} \quad \text{Gl. 5-21}$$



**Abb. 5-5:** Darstellung des prozentualen Anteils nicht protonierter Stickstoffatome der verschiedenen (Poly-)Amine bei unterschiedlichen pH-Werten.

In der Abb. 5-5 sind die mit der Gl. 5-21 erhaltenen Kurven dargestellt. Der prozentuale Anteil an nicht protonierten Stickstoffatomen sinkt nur sehr langsam. Erst bei einem pH-Wert unterhalb von 5 sind mehr als 50 % der Stickstoffatome der meisten (Poly-)Amine protoniert. Daran wird deutlich, dass die Basizität dieser Verbindungen mit dem Grad der Protonierung abnimmt und daher auch die  $pK^{app}$ -Werte bei einem niedrigeren pH-Wert absinken müssen. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei multivalenten Säuren oder Basen auf, bei denen man nicht nur einen sondern mehrere  $pK_S$ -Werte misst (z.B. DAP:  $pK_1 = 10,62$  und  $pK_2 = 8,54$ ).

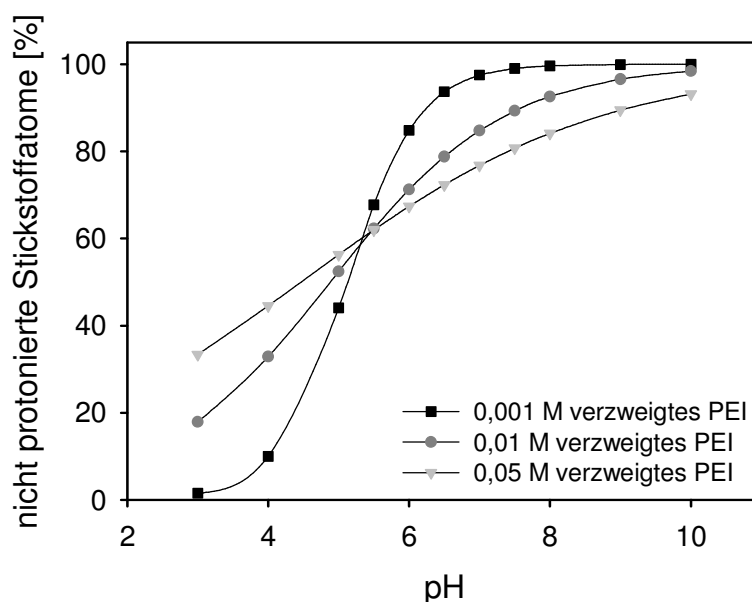
Bei Betrachtung des Verhaltens des verzweigten PEIs in Abb. 5-4 und Abb. 5-5 wird offensichtlich, dass es sich deutlich von den anderen (Poly-)Aminen unterscheidet. Die  $pK^{app}$ -Werte verändern sich im pH-Bereich zwischen 3 und 10 kaum und die Kurve für den Anteil an nicht protonierten Stickstoffatomen ist am steilsten. Die Ergebnisse von SUH et al. zeigen für das verzweigte PEI jedoch ein ähnliches Verhalten bei der Änderung der  $pK^{app}$ -Werte mit dem pH-Wert, wie die für die anderen (Poly-)Amine ermittelten (vgl. Abb. 5-6).



**Abb. 5-6:**  $pK^{app}$ -Werte bei unterschiedlichen pH-Werten und für verschiedene Konzentrationen von verzweigten PEI. Die Werte für die Konzentrationen 0,01 M und 0,05 M verzweigtes PEI sind der Arbeit von SUH et al. entnommen [145].

Bei den Arbeiten von SUH et al. lag eine Konzentration von 0,01 mol/L bzw. 0,05 mol/L für die verzweigten PEI-Lösungen vor. Die Abhängigkeit der  $pK^{app}$ -Werte vom pH-Wert für diese beiden Lösungen ist sehr ähnlich (vgl. Abb. 5-6). Im pH-

Bereich zwischen 3 bis 5,5 liegen bei der höheren Konzentration niedrigere  $pK^{app}$ -Werte vor. Oberhalb dieses pH-Wertes tritt das genaue Gegenteil auf. Ebenso verhält es sich, wenn die Konzentration mit 0,001 mol/L noch geringer ist, wie bei der hier vorliegenden Untersuchung. Die zugehörigen  $pK^{app}$ -Werte unterscheiden sich - außer im pH-Bereich zwischen 5 und 6 - extrem von den Werten, die für die beiden anderen Messreihen des verzweigten PEIs mit den höheren Konzentrationen ermittelt wurden. Scheinbar tritt hier ein starker Konzentrationseffekt auf, der auf die Ionenstärke der Amingruppen zurückgeführt werden kann. Auch wenn die Ionenstärke der verzweigten PEI-Lösungen nicht direkt gemessen wurde, ist es nahe liegend, dass die Stärke mit dem Protonierungsgrad zunimmt [145]. Die intermolekulare Beeinflussung der positiven Ladungen der einzelnen Moleküle ist bei den niedrigeren Konzentrationen geringer. Möglicherweise ist dies der Grund dafür, dass sich der  $pK^{app}$ -Wert für die geringste Konzentration des verzweigten PEIs über den gesamten untersuchten pH-Bereich (3 bis 10) nur wenig ändert. Damit wären bei der geringsten Konzentration für die Lösung des verzweigten PEIs hauptsächlich intramolekulare Wechselwirkungen die bestimmende Größe für die  $pK^{app}$ -Werte. Hingegen scheinen bei den höheren Konzentrationen eine Abhängigkeit der  $pK^{app}$ -Werte sowohl von den inter- als auch von den intramolekularen Wechselwirkungen vorzuliegen.



**Abb. 5-7:** Darstellung des prozentualen Anteils nicht protonierter Stickstoffatome der verschiedenen konzentrierten Lösungen des verzweigten PEIs bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Werte für die Konzentrationen 0,01 M und 0,05 M verzweigtes PEI sind der Arbeit von SUH et al. entnommen [145].

In der Abb. 5-7 ist der prozentuale Anteil an nicht protonierten Stickstoffatomen der verschiedenen konzentrierten Lösungen des verzweigten PEIs dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass eine Konzentrationsabhängigkeit vorliegt. Je höher die Konzentration ist, desto niedriger ist die Steigung der Kurve. Das heißt, je höher die Konzentration ist, umso schwieriger ist es, das verzweigte PEI zu protonieren. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass die Protonierung durch intermolekulare COLOUMBISCHE Wechselwirkungen erschwert wird. Jedoch müssten für die Bestätigung dieser Theorie noch weitere Untersuchungen erfolgen.

Bei den linearen (Poly-)Aminen tritt ein ähnlicher Kurvenverlauf sowohl für die  $pK^{app}$ -Werte als auch beim prozentualen Anteil der nicht protonierten Stickstoffatome wie bei den höheren Konzentrationen des verzweigten PEIs auf, obwohl die Konzentration der geringsten Konzentration des verzweigten PEIs entspricht. Daher treten auch bei den linearen (Poly-)Aminen nicht nur intra- sondern auch intermolekulare Wechselwirkungen auf. Ein möglicher Grund könnte die Struktur der (Poly-)Amine sein. Verzweigtes PEI besitzt eine annähernd kugelförmige Gestalt in Lösung. Diese Form ändert sich fast kaum im pH-Bereich zwischen 2 bis 11, wie Viskositätsmessungen und Kleinwinkelneutronenbeugung gezeigt haben [152]. Somit findet auch kaum eine Aufweitung der sphärischen Gestalt durch die Implementierung einer weiteren positiven Ladung statt. Dies hat zur Folge, dass sich die  $pK^{app}$ -Werte bei genügend großer Verdünnung mit dem pH-Wert kaum verändern und daher annähernd alle Amingruppen die gleiche Basizität aufweisen.

Bei den linearen (Poly-)Aminen wird sich die Struktur mit der Anzahl der positiven Ladungen im Molekül also mit dem pH-Wert verändern. Im unprotonierten Zustand sollten Molekülteile der linearen (Poly-)Amine mit nur einem geringen Energieaufwand gegeneinander verdrehbar sein und aufgrund der Entropie nicht gestreckt sondern als eine Art Knäuel<sup>27</sup> vorliegen. Durch die Protonierung der (Poly-)Amine erfolgt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung eine Streckung des Moleküls. Der Raumbedarf dieser gestreckten (Poly-)Amine ist größer als im geknäuelten Zustand. Daher könnte es auch bei der geringen Konzentration von nur 0,001 mol/L Amingruppen der (Poly-)Amine zu intermolekularen Wechselwirkungen kommen und die Abhängigkeit der  $pK^{app}$ -Werte vom pH-Wert erklären. Ein anderer Grund für die Abhängigkeit der  $pK^{app}$ -Werte vom pH-Wert könnte nicht an dem erhöhten Platzbedarf der Moleküle sondern auf einem Entropieverlust bei Streckung der

---

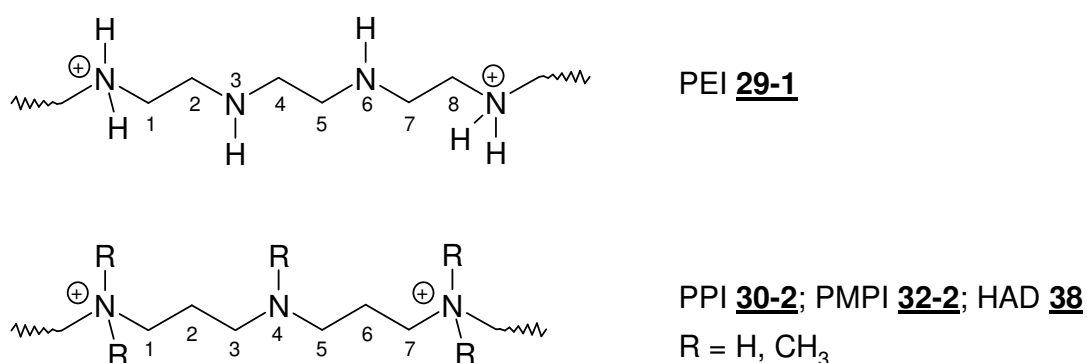
<sup>27</sup> Als Bild kann man sich ein mehr oder minder dichtes Wollknäuel vorstellen.

(Poly-)Amine zurückgeführt werden. Daher sollten die einzelnen Amingruppen innerhalb der (Poly-)Amine eine unterschiedliche Basizität besitzen, das sich im  $pK^{app}$ -Wert widerspiegelt.

Neben den oben allgemein gemachten Überlegungen sollen die  $pK^{app}$ -Werte und der nicht protonierte Anteil der unterschiedlichen Polyamine bei einem pH-Wert von 5,5 untersucht werden. Dieser pH-Wert liegt in etwa in den SDVs der Diatomeen vor und es ist daher besonders wichtig, das Säure-Base-Verhalten der (Poly-)Amine bei diesem pH-Wert näher zu studieren. Der  $pK^{app}$ -Wert sowohl von verzweigtem PEI bei unterschiedlichen Konzentrationen als auch linearem PEI **29-1** liegen um 5,25 (vgl. Tab. 8-1). Der  $pK^{app}$ -Wert für PMEI **31-1** beträgt 4,95 und ist damit niedriger als der für PEI. Hingegen findet man einen weit aus höheren  $pK^{app}$ -Wert für Spermin **33** (6,22; vgl. Tab. 8-1). Für HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2** liegt der  $pK^{app}$ -Wert um 5,5, somit im pH-Bereich, der in den SDVs vorkommt. Wie man aufgrund der verschiedenen  $pK^{app}$ -Werte vermuten kann, unterscheiden sich auch die Anteile an nicht protonierten Stickstoffatomen in den (Poly-)Aminen beim entsprechenden pH-Wert von 5,5. Am niedrigsten liegt dieser für Spermin **33** (16 %) und am höchsten für PMEI **31-1** (78 %, vgl. Tab. 8-1). Beim verzweigten und linearen PEI ist annähernd jedes dritte Stickstoffatom im Polymer protoniert, während es bei HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2** fast jedes zweites ist.

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass Spermin **33** als auch PMEI **31-1** ein signifikant anderes Säure-Base-Verhalten als das lineare PEI **29-1** oder HAD **38**, PPI **30-2** oder PMPI **32-2** aufweisen. Beim Spermin **33** könnte dies auf die relativ kurze Kette und der geringen Anzahl an protonierbaren Stickstoffatomen innerhalb eines Moleküls zurückgeführt werden. Das Säure-Base-Verhalten von PMEI **31-1** hingegen zeigt, dass nur etwa jedes fünfte Stickstoffatom protoniert wird. Damit ist die Basizität von PMEI **31-1** geringer als für alle anderen untersuchten Verbindungen. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass im PMEI **31-1** nur tertiäre Amingruppen vorkommen, die schlechter protoniert werden als primäre oder sekundäre. Dies würde das unterschiedliche Verhalten zwischen PMEI **31-1** und PEI **29-1**, PPI **30-2** und HAD **38** erklären aber nicht für PMPI **32-2**, da auch hier nur tertiäre Amingruppen im Molekül vorliegen. Möglicherweise ist die sterische Hinderung bei der Protonierung von PMEI **31-1** höher als bei PMPI **32-2** und den anderen Polyaminen, so dass ein niedriger  $pK^{app}$ -Wert für PMEI **31-1** als für PMPI **32-2** gefunden wird.

Aber auch die  $pK^{app}$ -Werte und damit der nicht protonierte Anteil von verzweigtem und linearem PEI **29-1** unterscheiden sich von HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2** (vgl. Tab. 8-1). Wie bereits erwähnt, wird bei den PEIs jedes dritte und bei HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2** jedes zweite Stickstoffatom protoniert. Damit scheinen sich die Verbindungen stark zu unterscheiden. Allerdings beträgt der Abstand zwischen den einzelnen positiven Ladungen bei diesen Polyaminen sieben (für HAD **38**, PPI **30-2** und PMPI **32-2**) bis acht (für PEI) Atome (Abb. 5-8). Damit ist der Abstand zwischen den positiven Ladungen annähernd gleich und möglicherweise eine kritische Größe für die Protonierung.



**Abb. 5-8:** Darstellung um den Abstand zwischen zwei positiven Ladungen in PEI **29-1**, PPI **30-2**, PMPI **32-2** und HAD **38** zu veranschaulichen.

Bei den linearen Polyaminen wird durch die positiven Ladungen und den damit einhergehenden Coulombschen Wechselwirkungen wahrscheinlich eine Streckung des Moleküls erfolgen. Hingegen bleibt die sphärische Gestalt des verzweigten PEIs erhalten und es kommt nur zu einer geringen Aufweitung [152]. Außerdem liegen im verzweigten PEI primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen vor, wohingegen bei den linearen Polyaminen entweder nur sekundäre (PEI **29**, PPI **30**) oder nur tertiäre (PMEI **31**, PMPI **32**) Amingruppen zu finden sind. Dies könnte eine weitere Erklärung für das unterschiedliche Säure-Base-Verhalten des verzweigten PEIs gegenüber den anderen Polyaminen bei gleicher Konzentration sein. Somit sollte der Einfluss der linearen Polyamine auf die Kieselsäurekondensation bzw. der Strukturbildung ähnlich sein, während für das verzweigte PEI eher eine andere Wirkung zu erwarten ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Struktur der (Poly-)Amine scheinbar einen Einfluss auf das Säure-Base-Verhalten hat. Somit ist es relevant, welche (Poly-)Amine als Modellsysteme für die Silicatabscheidung eingesetzt werden. Kurzkettige Verbindungen wie Spermin **33** oder DAP aber auch PME1 **32** weisen ein signifikant anderes Säure-Basen-Verhalten auf. Deshalb sind sie für entsprechende Untersuchungen nicht gut geeignet. Auch verzweigtes PEI scheint problematisch, was bei der geringsten Konzentration von 0,001 mol/L Amingruppen am deutlichsten wird. Der Kurvenverlauf sowohl der  $pK^{app}$ -Werte als auch des Anteils nicht protonierter Stickstoffatome unterscheidet sich signifikant von dem der linearen Polyamine PEI **29-1**, PPI **30-2**, HAD **38** und PMPI **32-2**. Das kann auf die Konformation der (Poly-)Amine zurückgeführt werden. Das Säure-Base-Verhalten wird beim verzweigten PEI durch die sphärische Struktur aber sehr wahrscheinlich auch durch das Vorliegen von primären, sekundären und tertiären Amingruppen bestimmt, während bei den linearen Polyaminen dieses möglicherweise durch die Änderung der Form von einem Knäuel zu einer eher gestreckten Kette beeinflusst wird.

## 6. Zusammenfassung

Kurzkettige Polyamine und die Peptidgruppe der Silaffine beeinflussen die Kieselsäurekondensation. Um deren Einfluss auf die Silicatabscheidung zu erforschen, wurden mehrere Synthesen zur Darstellung entsprechender Modellverbindungen entwickelt und untersucht.

Es wurden Homopolymere, die eine (bspw. Poly[*N,N*-dimethyl-2-aminoethylmethacrylat] (PDMAEMA) **21**) bzw. zwei entsprechende Funktionalitäten (bspw. Poly[*N*-(2-hydroxy)ethylacrylamid] (PHEAA) **13**, Poly[*N,N*-dimethyl(vinyl)benzylamin] **15**) tragen, über frei radikalische Polymerisation hergestellt. Um die Wechselwirkung unterschiedlicher Funktionalitäten auf die Kieselsäurekondensation untersuchen zu können, wurden Copolymere aus den Vinylmonomeren *N,N*-Dimethyl-2-aminoethylmethacrylat (DMAEMA) **7**, *N*-Vinylpyrrolidon **5**, *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) **6**, und *N*-(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid (TSEA) **11** synthetisiert und die Copolymerisationsparameter bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die *r*-Parameter der Comonomerenpaare DMAA **6**/DMAEMA **7**, DMAA **6**/TSEA **12** und DMAEMA **7**/TSEA **12** um eins liegen. Diese Comonomerenpaare liefern daher annähernd ideal statistische Copolymere und eignen sich auch für die Herstellung von Terpolymeren. Mit dieser adäquaten Monomerauswahl (DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **12**) sind in einem solchen Terpolymer nahezu alle funktionellen Gruppen des Silaffins im Modellpolymer vereinigt. Die Untersuchungen zur Herstellung von PDMAA-*co*-PHEAA-*co*-PDMAEMA **25** haben gezeigt, dass auch dessen Zusammensetzung über das Monomerenverhältnis eingestellt und damit der Funktionalitätsgrad maßgeschneidert werden kann.

Als weitere wichtige Funktionalität tritt im Silaffin eine Polyaminseitenkette auf. Da auch lineare kurzkettige Polyamine aus den Diatomeen isoliert wurden, wird zunächst die Synthese solcher Verbindungen durchgeführt. Die Darstellung linearer kurzkettiger Polyamine kann über eine sequentielle Syntheseführung erfolgen, wobei Polyamine mit unterschiedlichen Strukturen und Molekulargewichten zugänglich sind. Auf diese Weise wurden die Verbindungen 4,8,13,17-Tetrazaeicosan-1,20-diamin **38** und *N,N,N',N'*,4,8,13,17-Octamethyl-4,8,13,17-tetrazaeicosan-1,20-diamin **39** hergestellt. Jedoch ist diese Synthese sehr zeitaufwendig und es werden nur geringe Mengen erhalten.



Eine andere Methode um lineare kurzkettige Polyamine auch in größeren Mengen darzustellen, ist die kationisch-ringöffnende Polymerisation (CROP) von 2-Methyl-2-oxazolin (MeOzo) **1b** bzw. 5,6-Dihydro-4*H*-oxazin **2a**. Dadurch erhält man die Präpolymere Poly[(*N*-acetyl)ethylenimin] (PAEI) **3f** und Poly[(*N*-formyl)propylenimin] **4a**, die durch Hydrolyse zu Polyethylenimin (PEI) **29** bzw. Polypropylenimin (PPI) **30** und durch reduktive Methylierung zu Poly[(*N*-methyl)ethylenimin] (PMEI) **31** bzw. Poly[(*N*-methyl)propylenimin] (PMPI) **32** modifiziert werden.

Aufgrund des lebenden Charakters der CROP, lässt sich das Molekulargewicht der Polymere exakt über das Monomer-Initiator-Verhältnis einstellen und sie besitzen eine niedrige Polydispersität. Durch die Hydrolyse oder der reduktiven Methylierung wird weder die Polydispersität noch die Molekulargewichtsverteilung der Polyamine, die der aus Diatomeen isolierten Verbindung sehr ähnelt, verändert. Damit ist die Darstellung größerer Mengen an Polyaminen mit einer definierten Kettenlängenverteilung möglich.

Das Säure-Base-Verhalten der Polyamine wurde mittels potentiometrischer Titration ermittelt, um herauszufinden, welche dieser Verbindungen für die Untersuchung des Biomineralisationsprozesses geeignet sind. Das PMPI **32** ähnelt am stärksten den aus Diatomeen isolierten Polyaminen, so dass das Säure-Base-Verhalten dieser Verbindung als Richtlinie für die Bewertung der anderen synthetischen (Poly-)Amine herangezogen werden soll. Weniger sinnvoll erscheint danach der Einsatz der Verbindungen 1,3-Diaminopropan, Spermin **33** und von PMEI **31**, da sich ihr Säure-Base-Verhalten signifikant von dem des PMPI **32** unterscheidet. Auch verzweigtes PEI scheint ungeeignet, da sich aufgrund seiner globulären Struktur und dem gleichzeitigen Vorliegen von sowohl primären, sekundären und tertiären Amingruppen ebenfalls ein anderes Säure-Base-Verhalten ergibt. Hingegen sind die linearen Polyamine PEI **29-1**, PPI **30-2** und HAD **38** geeignet, da sie ein ähnliches Säure-Base-Verhalten wie PMPI **32** aufweisen.

Eine weitere Eigenschaft von linearen Polyaminen ist die Oberflächenaktivität, die möglicherweise für den strukturdirektierenden Einfluss bei der Silicatabscheidung verantwortlich ist. Mit der Synthese von Octadecyl-PMEI **45** und Octadecyl-PEI **46** konnte ein Verfahren aufgezeigt werden, das zu amphiphilen Alkyl-Polyaminen führt. Hierbei können sowohl die Kettenlänge des Polyamins als auch die Alkylänge

des Initiators variiert und somit die Amphiphilie bzw. Oberflächenaktivität angepasst werden.

Für die Nachahmung der Silaffine gibt es unterschiedliche Synthesevarianten. Ein Weg zur Darstellung eines multifunktionellen Modellpolymers mit Polyaminseitenkette könnte über den Aufbau eines Polymerrückgrates gehen, das Initiatorseitengruppen für die CROP trägt. Diese Route ist allerdings nicht geeignet, da es während der CROP zu einer nucleophilen Substitution zwischen DMAEMA **7** und 4-(Chlor)-methylstyrol (4-CMS) **49** kommt und ausschließlich vernetzte Produkte entstehen.

Eine andere Strategie das Silaffin nachzuahmen, besteht darin zunächst ein Polyamin-Makromonomer herzustellen, das anschließend mit DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** copolymerisiert wird. Es gibt zwei Möglichkeiten die polymerisierbare Gruppe in das Polyamin-Makromonomer einzubauen. Zunächst wurde versucht eine Vinylgruppe über den Initiator 4-CMS **49** einzuführen. Jedoch polymerisierte die Vinylgruppe ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen der CROP. Die andere Möglichkeit besteht in dem gezielten Abbruch der CROP. Hierfür wurde das Abbruchreagenz *N*-Ethyl-*N*-(4-vinyl)benzylamin **52** dargestellt und der CROP von MeOzo **1b** zum Ende der Reaktion zugesetzt. Als Produkt wurde das PAEI-Makromonomer **54** erhalten, das sowohl homo- als auch copolymerisierbar mit DMAA **6** und DMAEMA **7** ist. Durch die frei radikalische Polymerisation konnten so das Graftpolymer Polystyrol-*g*-PAEI **55** und ein multifunktionelles Copolymer mit PAEI-Seitenketten **56** hergestellt werden.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Aceton	CL	techn.
Acryloylchlorid	Fluka	97 %
Acrylnitril	Acros	99 %
Ameisensäure	Acros	99%
2-Aminoethanol	Acros	99 %
3-Amino-1-propanol	Acros	99 %
Azo- <i>bis</i> -Isobutyronitril (AIBN)	Acros	98 %
Benzylchlorid	Acros	99 %
Benzonitril	Fluka	99 %
Boran-THF-Komplex	Aldrich	1 M in THF
<i>tert</i> -Butylisocyanid	Fluka	> 98 %
Bromwasserstoff in Eisessig	Fluka	purum, 33 %
Calciumhydrid	Fluka	> 97 %
Chloroform	CL	techn.
Dichlormethan	CL	techn.
Diethylether	CL	techn.
<i>N,N</i> -Diisopropylamin	Aldrich	99,5 %
2-[( <i>N,N</i> -Dimethyl)amino]ethylmethacrylat (DMAEMA) bzw. Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester	Acros	99 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	CL	HPLC
<i>N,N</i> -Dimethyl(vinyl)benzylamin, Isomerengemisch	Aldrich	97 %
Ethanol	CL	techn.
Ethylamin, 2 M in THF	Aldrich	2 M in THF
wässrige Formaldehydlösung	Acros	37 %
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS)	Merck	98 %
Kaliumbromid für die IR-Spektroskopie	Aldrich	99 %
Kaliumcarbonat	Merck	p. a.
Kaliumchlorid	Fluka	99 %
Kaliumhydroxid	Roth	p. a.
Kieselgel	Baker	techn.
Methanol	CL	techn.

2-Methyl-2-oxazolin (MeOzo)	Acros	98 %
Natriumchlorid	Acros	p. a.
Natriumhydroxid	Riedel-de Haen	p. a.
Natriumsulfat	Roth	99 %
1-Octadecanol	Aldrich	99 %
Petrolether	CL	techn.
Phenol	Bayer	99,9 %
Pyridin	Acros	non. aq. titr. grad.
Salzsäure, konz.	Riedel-de Haen	37 %
Schwefelsäure, konz.	Merck	98 %
Silbercyanid	Acros	99 %
Spermin	Acros	97 %
Tetrahydrofuran (THF)	CL	techn.
Toluol	CL	techn.
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	Aldrich	99 %
<i>p</i> -Toluolsulfonsäuremethylester	Acros	97 %
Triethylamin	Acros	p. a.
4-Vinylbenzylchlorid (4-CMS)	Fluka	98 %
<i>N</i> -Vinylpyrrolidon (VP)	Fluka	≥ 97 %

Die Lösungsmittel, die Monomere und die Synthesereagenzien werden vor der Verwendung nach bekannten Methoden gereinigt, falls sie nicht in der notwendigen Reinheit vorliegen [153].

## 7.2 Geräte

### 7.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover bzw. der TU Braunschweig an einem 400 MHz-Fouriertransformationsspektrometer des Typs AM 400 der Firma BRUKER bei 25°C aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan bzw. für die mit Trimethylsilan geschützten Verbindungen der Restlösungsmittelpeak. Die Probenkonzentration betrug für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren 15-30 mg/mL und für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren 50-80 mg/mL. Die verwendeten Lösungsmittel sind bei der Spektrenauswertung jeweils angegeben.

### 7.2.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

An einem Gerät der Firma NETSCH, Typ „DSC 204 Phoenix“ wurden die differentialkalorimetrischen Messungen durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumpfännchen (gelocht, kalt verschweißt) eingewogen und mit einer Heizrate von 10 K/min vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm „Proteus Analysis, Version 4.2“ der Firma NETZSCH.

### 7.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox IFS 55 der Firma BRUKER aufgenommen. Spektren von Feststoffen wurden als KBr-Preßling (1,0 mg Probe auf 100 mg KBr) und Flüssigkeiten als Film mit Luft als Referenz vermessen. Die IR-Spektren wurden mit der Opus-Software Version 3 ausgewertet.

### 7.2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

#### 7.2.4.1 THF-GPC

Die Molekulargewichte und Polydispersitäten einiger Polymere (Probenkonzentration: 1 mg/mL) wurden auf einer THF-GPC vermessen, wobei eine HPLC-Pumpe des Typs Pharmacia LBK 2150 eingesetzt wurde. Für die Detektion wurden ein Differentialrefraktometer SFD RI 2000 F der Firma SCHAMBECK und ein UV-

Spektrometer Labomatic 1000 der Firma KRONWALD verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Poly(styrol)-Standards und die Auswertung mit der Software ASTRA.

Chromatographiebedingungen:

Vorfilter	Inline (Rheodyne)
Säulen	2 Säulen PL-Gel-Mixed-B
Injektionsvolumen	100 $\mu$ L
Lösungsmittel	abs. THF, membranfiltriert, He entgast
Flussrate	1 mL/min
Säulentemperatur	55°C
Detektionswellenlänge	250 nm
Druck	34 bar
Detektorschaltung	UV $\rightarrow$ RI

#### 7.2.4.2 DMF-GPC

Die Molekulargewichte und Polydispersitäten der meisten Polymere (Probenkonzentration: 1 mg/mL) wurde über die DMF-GPC bestimmt, für die eine HPLC-Pumpe des Typs SDS 9404 der Firma SCHAMBECK verwendet wurde. Die Detektion erfolgte mit einem Differentialrefraktometer MELZ LCD201 (35°C temperiert), UV-Detektor THERMO SEPARATION PRODUCTS UV150 SPECTRASERIES und einem Lichtstreuendetektor TRI STAR MINI DAWN der Firma WYATT TECHNOLOGY (Winkel 30°, 90° und 120°). Die Datenaufnahme und Auswertung wurde mit der Software ASTRA durchgeführt.

Chromatographiebedingungen:

Vorfilter	Inline (Rheodyne)
Säulen	2 Säulen PL-Gel-Mixed-C
Injektionsvolumen	100 $\mu$ L
Lösungsmittel	DMF (0,1 M Lithiumbromid, membranfiltriert), entgast
Flussrate	0,5 mL/min
Säulentemperatur	80°C
Detektionswellenlänge	270 nm
Druck	25-30 bar

### 7.2.5 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig durch Dr. U. Papke auf einem Gerät MAT 90 der Firma FINNIGAN.

### 7.2.6 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

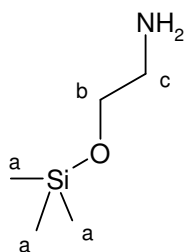
Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen erfolgen in einem Temperaturbereich zwischen -80°C und 80°C. Hierzu wird ein Heiz-Kühl-Tisch der Firma LINKAM (THMS 600), Großbritannien verwendet.

## 7.3 Synthesen zur Nachahmung des Polymerrückgrats

### 7.3.1 Monomersynthese von *N*-(2-Trimethylsiloxethyl)acrylamid (TSEA) 11

#### 7.3.1.1 Darstellung von 2-(Trimethylsiloxy)ethylamin 10

Die Darstellung von 2-(Trimethylsiloxy)ethylamin 10 erfolgt nach einer Versuchsvorschrift von KRÖGER [103]. 15,07 mL (0,25 mol) 2-Aminoethanol werden in einen 100 mL-Zweihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler vorgelegt und 27,5 mL (0,13 mol) HMDS und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Dabei wird die Lösung trübe. Man erhitzt das Reaktionsgemisch bis zum Sieden ( $T > 136^{\circ}\text{C}$ ) und lässt über Nacht bei dieser Temperatur die Lösung reagieren. Anschließend wird das entstandene 2-(Trimethylsiloxy)ethylamin durch fraktionierte Destillation über eine 4-cm-Vigreux gereinigt ( $K_p = 56^{\circ}\text{C} / 48 \text{ mbar}$ ).



**Abb. 7-1:** Strukturformel von 2-(Trimethylsiloxy)ethylamin 10.

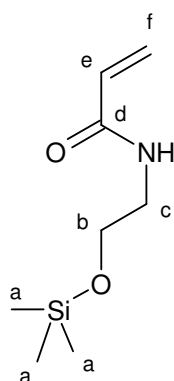
Ausbeute:	85 - 90 %
Kp :	56°C / 48 mbar

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 0,07 (s, 9 H, H-a); 1,41 (s, 2 H, NH); 2,73 (t,  $J = 5,34$  Hz, 2 H, H-c); 3,55 (t,  $J = 5,34$  Hz, 2 H, H-b)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 0,0 (C-a); 44,7 (C-c); 65,2 (C-b)

### 7.3.1.2 Darstellung von *N*-(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid (TSEA) **11**

*N*-(2-Trimethylsiloxyethyl)acrylamid **11** wird nach einer Vorschrift von KRÖGER hergestellt [103]. In einem ausgeheizten 1 L-Rundkolben, der mit einem Tropftrichter bestückt und gegen Licht geschützt ist, werden 27,0 g (0,203 mol) 2-(Trimethylsiloxy)ethylamin in 300 mL trockenem Diethylether zusammen mit 30,5 mL trockenem Triethylamin vorgelegt. Unter Eisbadkühlung lässt man hierzu langsam eine Lösung aus 16,0 mL (0,20 mol) Acryloylchlorid in 100 mL trockenem Diethylether zutropfen. Die Reaktionslösung lässt man über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Man filtriert das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Vakuumdestillation über eine 4-cm-Vigreux-Kolonne ( $84\text{-}85^\circ\text{C} / 1,45 \cdot 10^{-2}$  mbar).



**Abb. 7-2:** Strukturformel von TSEA **11**.

Ausbeute: 50 - 55 %

Kp :  $84^\circ\text{C} / 1,45 \cdot 10^{-2}$  mbar

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 0,1 (m, 9 H, H-a); 3,4-3,6 (2 t,  $J_{b,c} = 5,4$  Hz, 4 H, H-b & H-c); 5,5 (dd,  $J_{e,f} = 9,78$  Hz,  $^2J_{e,f} = 2,00$  Hz, 1 H, H-e); 6,0 (d,  $J_{e,f} = 9,78$  Hz, 1H, H-f) 6,1 (d,  $^2J_{e,f} = 2,0$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

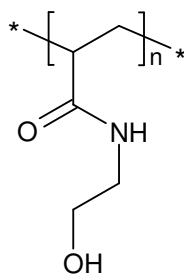
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 2,5 (q, C-a); 42,1 (t, C-c); 61,7 (t, C-b); 126,9 (d, C-f); 131,5 (d, C-e); 166,2 (s, C-d).



### 7.3.2 Darstellung von Homopolymeren

#### 7.3.2.1 Synthese von Poly[*N*-(2-hydroxyethyl)acrylamid] (PHEAA) 13

17,6 mg (0,107 mmol) AIBN werden in ein Schraubdeckelreagenzglas eingewogen und in 8 mL Toluol gelöst. Hierzu gibt man 2 mL (10,7 mmol) TSEA 11 und spült die Lösung 5 min mit Argon. Die Probe wird 2 h 45 min in einem 50°C temperierten Ölbad erhitzt. Dann gibt man ca. 10 mL Ethanol und 10 Tropfen konz. Salzsäure zur Hydrolyse hinzu. Dadurch fällt das PHEAA 13 aus. Dieses wird in Methanol gelöst, mittels *N,N*-Diisopropylamin neutralisiert (pH-Wert 8-9) und in Aceton ausgefällt. Anschließend wird es noch zweimal aus Methanol in Aceton umgefällt und bei Raumtemperatur im Vakuum drei Tage getrocknet.

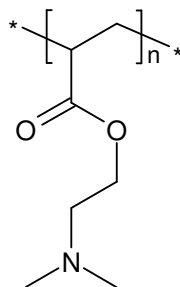


**Abb. 7-3:** Strukturformel von PHEAA 13.

Ausbeute:	46,5 % (0,93g)
$M_w$ (DMF-GPC):	281 000 g/mol
$M_n$ (DMF-GPC):	211 000 g/mol
PD:	1,33

#### 7.3.2.2 Synthese von Poly[2-((*N,N*-dimethyl)amino)ethylmethacrylat] (PDMAEMA) 21

29,7 mg (0,181 mmol) AIBN und 5 mL (29,7 mmol) DMAEMA 7 werden in ein Schraubdeckelreagenzglas gegeben und 5 min mit Argon gespült. Diese Lösung wird 3 h in einem 50°C temperierten Ölbad erhitzt. Durch Aus- und Umfällen aus Methanol in Petrolether wird das Polymer gereinigt und anschließend drei Tage im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

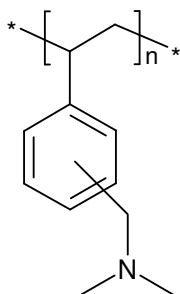


**Abb. 7-4:** Strukturformel von PDMAEMA 21.

Ausbeute:	28,8 % (1,34 g)
$M_w$ (THF-GPC):	52 500 g/mol
$M_n$ (THF-GPC):	36 200 g/mol
PD:	1,45

### 7.3.2.3 Synthese von Poly[*N,N*-dimethyl(vinyl)benzylamin] (PVBA) 14

2,8 mg (0,017 mmol) AIBN und 3 (17,2 mmol) mL VBA 8 werden in ein Schraubdeckelreagenzglas gegeben und 5 min mit Argon gespült. Für drei Stunden wird diese Lösung in einem 60°C temperierten Ölbad erhitzt. Durch Zugabe von 6 mL 10 %iger Salzsäure wird das Polymer in die Salzform überführt, durch dreimaliges Umfällen aus Wasser/ Aceton gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.



**Abb. 7-5:** Strukturformel von PVBA 14.

Ausbeute:	15,3 %
-----------	--------

### 7.3.3 Copolymerisationen

Von den gereinigten und getrockneten Monomeren werden jeweils 1 M Lösungen in Toluol hergestellt. Entsprechende Monomerenmischungen werden nach den angegebenen Verhältnissen in den Tab. 7-1 bis Tab. 7-4 in Schraubdeckelreagenzgläsern angesetzt, so dass das Gesamtvolumen der Lösung 10 mL beträgt. Hierzu werden 16,4 mg (1 mol%) AIBN hinzugefügt und die Polymerisation unter Stickstoff in einem 60°C temperierten Ölbad durchgeführt. Die Reaktion wird durch Abkühlen in ein Eisbad abgebrochen. Folgende Polymerisationszeiten wurden verwendet:  $t(\text{TSEA } \underline{11}/\text{VP } \underline{5}) = 30 \text{ min}$ ;  $t(\text{TSEA } \underline{11}/\text{DMAEMA } \underline{7}) = 30 \text{ min}$ ;  $t(\text{TSEA } \underline{11}/\text{DMAA } \underline{6}) = 1 \text{ h}$ ;  $t(\text{DMAEMA } \underline{7}/\text{DMAA } \underline{6}) = 1 \text{ h}$ ;  $t(\text{DMAEMA } \underline{7}/\text{VP } \underline{5}) = 2 \text{ h}$ .

Die Copolymere **8** (PDMAEMA-*co*-PVP) werden durch Ausfällen und zweimaliges Umfällen in Ethanol/PE gereinigt. Ist eines der Monomer TSEA, so erfolgt nach Abbruch der Reaktion eine Hydrolyse durch Zugabe von konz. Salzsäure (Überführung von PTSEA in PHEAA) mit anschließender Neutralisation mittels Triethylamin. Das Polymer wird dann in Diethylether ausgefällt, in Wasser aufgelöst und zur Reinigung mehrere Tage gegen destillierten Wasser dialysiert (MWCO: 4000-6000; regenerierte Cellulose). Durch Gefriertrocknung erhält man das farblose watteartige Polymer. Bis auf die Hydrolyse erfolgt mit den Copolymeren **16** (PDMAEMA-*co*-PDMAA) die gleiche Aufreinigung. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wird die Zusammensetzung der Polymere ermittelt. In den nachstehenden Tabellen (Tab. 7-1 bis Tab. 7-4) sind die entsprechenden Daten zusammen gefasst.

**Tab. 7-1:** Ergebnisse zur Copolymerisation von TSEA **11** mit VP **5** (PHEAA-*co*-PVP **18**).

Probe	in Mischung		im Copolymer <sup>1)</sup>		Umsatz [%]
	TSEA	VP	TSEA	VP	
<b>18-1</b>	7	1	37,4	1	22,8
<b>18-2</b> <sup>2)</sup>	7	1	14,3	1	34,1
<b>18-3</b>	3	1	10,4	1	25,1
<b>18-4</b>	1	1	5,7	1	26,1
<b>18-5</b>	3	5	3,2	1	31,5
<b>18-6</b>	1	3	2,5	1	42,3
<b>18-7</b>	1	7	1,4	1	22,5

1) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie;

2) nicht berücksichtigt bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter

**Tab. 7-2:** Ergebnisse zur Copolymerisation von DMAEMA **7** mit TSEA **11** (PDMAEMA-*co*-PHEAA **17**).

Probe	in Mischung		im Copolymer <sup>1)</sup>		Umsatz [%]
	DMAEMA	TSEA	DMAEMA	TSEA	
<b>17-1</b>	4	1	4	1	1,7
<b>17-2</b>	7	3	7	3,19	2,1
<b>17-3</b>	7	3	7	3,18	1,8
<b>17-4</b>	3	2	3	1,58	4,9
<b>17-5</b>	3	2	3	1,93	1,6
<b>17-6</b>	1	1	1	0,96	20,9
<b>17-7</b> <sup>2)</sup>	1	1	1	1,68	10,1
<b>17-8</b> <sup>2)</sup>	2	3	2	4,09	33,7
<b>17-9</b>	1	4	1	3,99	32,3

1) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

2) nicht berücksichtigt bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter

**Tab. 7-3:** Ergebnisse zur Copolymerisation von DMAEMA **7** mit DMAA **6** (PDMAEMA-*co*-DMAA **16**).

Probe	in Mischung		im Copolymer <sup>1)</sup>		Umsatz [%]
	DMAEMA	DMAA	DMAEMA	DMAA	
<b><u>16-1</u></b> <sup>2)</sup>	9	1	5,05	1	11,0
<b><u>16-2</u></b> <sup>2)</sup>	9	1	7,46	1	9,4
<b><u>16-3</u></b>	3	1	4,04	1	23,6
<b><u>16-4</u></b>	3	1	3,73	1	8,5
<b><u>16-5</u></b>	1	1	1,54	1	7,1
<b><u>16-6</u></b>	1	1	1,62	1	7,7
<b><u>16-7</u></b>	1	3	0,63	1	17,2
<b><u>16-8</u></b>	1	3	0,50	1	13,3
<b><u>16-9</u></b> <sup>2)</sup>	1	9	0,09	1	12,4
<b><u>16-10</u></b>	1	9	0,17	1	26,9

1) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

2) nicht berücksichtigt bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter

**Tab. 7-4:** Ergebnisse zur Copolymerisation von DMAA **6** mit TSEA **11** (PDMAA-*co*-PHEAA **15**).

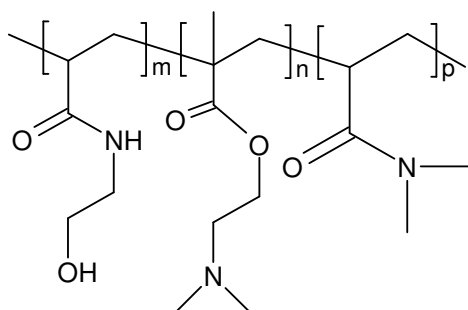
Probe	in Mischung		im Copolymer <sup>1)</sup>		Umsatz [%]
	DMAA	TSEA	DMAA	TSEA	
<b><u>15-1</u></b>	1	9	1	5,83	7,5
<b><u>15-2</u></b>	1	9	1	5,98	39,8
<b><u>15-3</u></b>	1	3	1	2,24	19,4
<b><u>15-4</u></b>	1	3	1	1,81	37,4
<b><u>15-5</u></b>	1	1	1	0,96	47,7
<b><u>15-6</u></b>	1	1	1	0,73	45,0
<b><u>15-7</u></b>	3	1	3	0,93	39,9
<b><u>15-8</u></b> <sup>2)</sup>	3	1	3	6,38	22,0
<b><u>15-9</u></b>	9	1	9	1,03	47,8
<b><u>15-10</u></b>	9	1	9	0,94	33,9

1) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

2) nicht berücksichtigt bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter

### 7.3.4 Terpolymerisation

Es werden 1 M Lösungen der getrockneten und destillierten Monomere DMAA **6**, DMAEMA **7** und TSEA **11** in Toluol hergestellt. Hiervon stellt man Monomerenmischungen entsprechend der angegebenen Verhältnisse in Tab. 7-5 her, so dass das Gesamtvolumen etwa 10 mL beträgt, und fügt hierzu 1 mol% (auf 10mL 16,4 mg) AIBN. Anschließend wird die Reaktionslösung 5 min mit Stickstoff gespült, verschlossen und 1 h in einem 60°C temperierten Ölbad erhitzt. Die Reaktion wird durch Abkühlen im Eisbad abgebrochen und das TSEA **11** durch Zugabe von konz. Salzsäure hydrolysiert, wodurch das weiße Polymer ausfällt. Durch Zugabe von Triethylamin wird die Lösung auf einen pH-Wert von 8-9 gebracht, anschließend in Diethylether getropft, um eine vollständige Fällung des Polymers zu gewährleisten, und abfiltriert. Das Rohprodukt wird in Wasser aufgelöst und mehrere Tage gegen Wasser dialysiert (MWCO: 4000-6000; regenerierte Cellulose). Nach der Gefriertrocknung der wässrigen Lösung erhält man das farblose watteartige Terpolymer **25**. Die Umsätze und die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionen sind in Tab. 7-5 enthalten.



**Abb. 7-6:** Strukturformel des Terpolymers PHEAA-*co*-PDMAEMA-*co*-PDMAA **25**.

**Tab. 7-5:** Ergebnisse zur Terpolymerisation von DMAEMA **7**, DMAA **6** und TSEA **11** (PDMAEMA-co-PDMAA-co-PHEAA **25**).

Probe	in Mischung			im Copolymer <sup>1)</sup>			Umsatz [%]
	DMAEMA	DMAA	TSEA	DMAEMA	DMAA	TSEA	
<b><u>25-1</u></b>	1	1	1	1,55	1,00	1,76	8,7
<b><u>25-2</u></b>	1	1	1	1,27	1,00	0,94	8,2
<b><u>25-3</u></b>	1	1	2	1,50	1,00	1,38	7,6
<b><u>25-4</u></b>	1	1	2	1,13	1,00	1,59	7,0
<b><u>25-5</u></b>	1	1	5	1,00	1,14	4,05	15,2
<b><u>25-6</u></b>	1	1	5	1,00	1,45	4,64	8,6
<b><u>25-7</u></b>	1	1	8	1,22	1,00	7,13	15,3
<b><u>25-8</u></b>	1	1	8	1,01	1,00	5,59	21,1
<b><u>25-9</u></b>	1	2	1	1,08	1,74	1,00	11,7
<b><u>25-10</u></b>	1	2	1	1,27	2,24	1,00	10,9
<b><u>25-11</u></b>	1	5	1	1,00	5,32	1,18	32,2
<b><u>25-12</u></b>	1	5	1	1,00	6,96	1,28	36,0
<b><u>25-13</u></b>	1	8	1	1,30	5,52	1,00	41,5
<b><u>25-14</u></b>	1	8	1	1,46	6,05	1,00	51,9
<b><u>25-15</u></b>	2	1	1	2,41	1,25	1,00	8,6
<b><u>25-16</u></b>	2	1	1	2,00	1,00	1,14	11,0
<b><u>25-17</u></b>	5	1	1	4,01	1,17	1,00	5,1
<b><u>25-18</u></b>	5	1	1	3,69	1,00	1,19	13,4
<b><u>25-19</u></b>	8	1	1	5,87	1,86	1,00	3,3
<b><u>25-20</u></b>	8	1	1	4,44	1,27	1,00	1,2

1) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

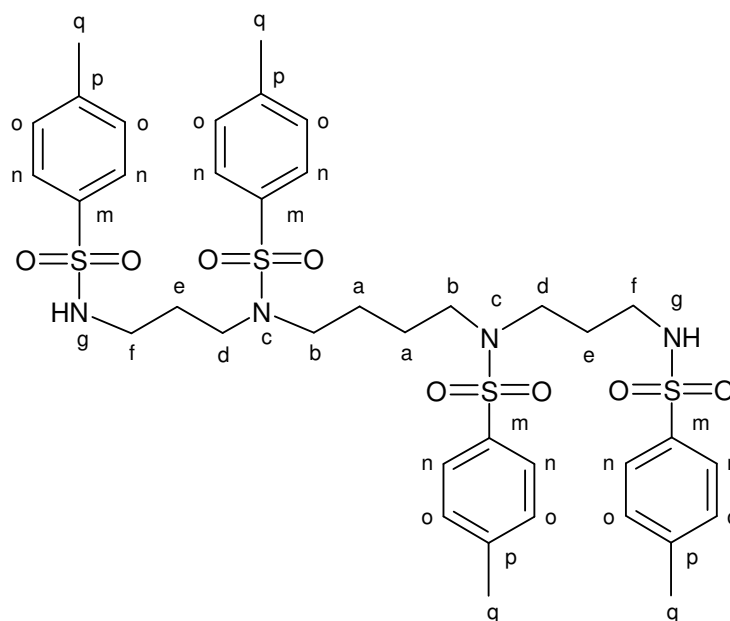


## 7.4 Synthese von linearen Polyaminen

### 7.4.1 Darstellung von linearen Polyaminen über eine sequentielle Syntheseführung

#### 7.4.1.1 Synthese von *N,N',4,9-Tetratosyl-4,6-diazadodecan-1,12-diamin* **34**

Die Darstellung von *N,N',4,9-Tetratosyl-4,6-diazadodecan-1,12-diamin* **34** erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von KRUEGER [128]. 2,63 g (13 mmol) Spermin **33**, gelöst in 200 ml 10% Natronlauge, werden in einem 250 mL-Zweihalskolben vorgelegt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Hierzu wird tropfenweise eine Lösung aus 9,98 g (52,3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 200 ml trockenem Dichlormethan unter Rühren hinzugefügt. Es wird 2 h bei 0°C und danach 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe, wässrige Phase und die klare, organische Phase werden im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige wird zweimal mit je 25 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dann nacheinander mit 100 ml 0,5 M Salzsäure, 100 ml dest. Wasser und 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatisch gereinigt. Als stationäre Phase wird Kieselgel und als Laufmittel 3 % Methanol in Chloroform verwendet. Man erhält 8,22 g (10 mmol) des leicht gelblichen, kristallinen Produkts.

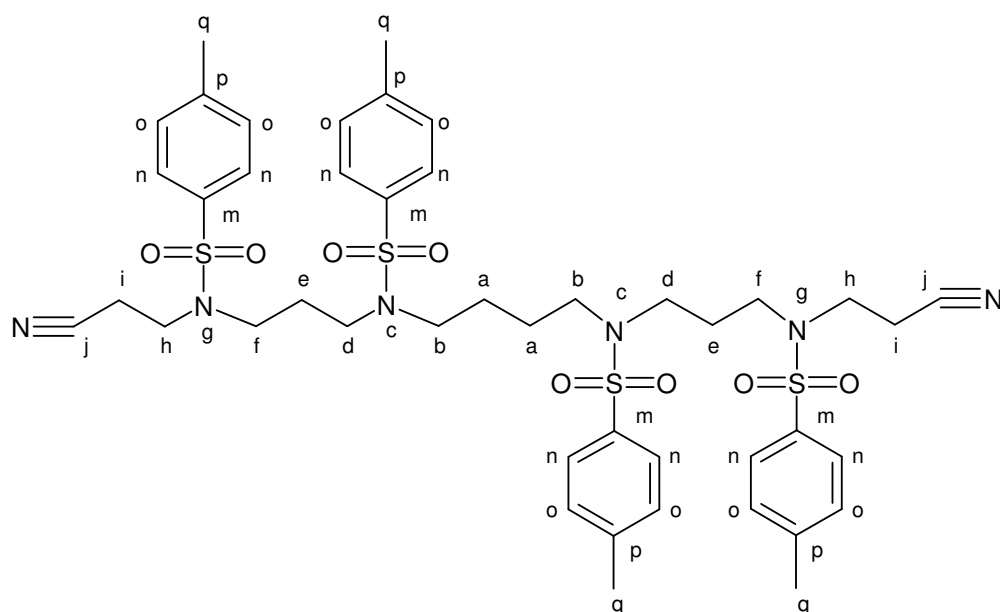


**Abb. 7-7:** Strukturformel von *N,N',4,9-Tetratosyl-4,6-diazadodecan-1,12-diamin* **34**.

Ausbeute:	77 %.
DC (3% CH <sub>3</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> ):	R <sub>f</sub> = 0,58
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	1,44 (b, 4 H, H-a), 1,62 (s, 2 H, H-g), 1,68 (quint, J <sub>d,e</sub> = J <sub>e,f</sub> = 6,44 Hz, 4 H, H-e), 2,34 (ds, J <sub>o,q</sub> = 5 Hz, 12 H, H-q), 2,89 (quart, J <sub>e,f</sub> = J <sub>f,g</sub> = 6,2 Hz, 4 H, H-f), 2,98 (t, J <sub>a,b</sub> = 6,5 Hz, 4 H, H-b), 3,04 (t, J <sub>d,e</sub> = 6,8 Hz, 4 H, H-d), 7,19 – 7,24 (m, 8 H, H-o), 7,62 (d, J <sub>n,o</sub> = 8,3 Hz, 8 H, H-n)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	21,5 (C-q), 26,0 (C-12a), 29,3 (C-e), 40,1 (C-f), 46,1 (C-d), 48,9 (C-b), 127,0 – 127,1 (C-n), 129,7 – 129,8 (C-o), 135,8 – 136,9 (C-m), 143,3 – 143,6 (C-p)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	655 (m), 815 (m), 1159 (s), 1331 (s), 1456 (m), 1598 (m), 2926 (m), 3030 (w), 3283 (b)

#### 7.4.1.2 Synthese von 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-dinitril 35

4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-dinitril 35 wird nach einer Versuchsvorschrift von KRUEGER hergestellt [128]. 8,2 g (10 mmol) *N,N'*,4,9-Tetratosyl-4,6-diazadodecan-1,12-diamin 34 werden in einem 250 mL-Rundkolben in 100 mL DMF gelöst. Hierzu werden 9,7 g (70,2 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Zu dieser Lösung wird langsam 2,1 mL (31,3 mmol) Acrylnitril, gelöst in 10 mL DMF, hinzugegeben und anschließend 69 h bei Raumtemperatur gerührt. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird durch Vakuumdestillation (32 mbar, 53°C Kopftemperatur) bis zur Trockne eingeengt. Der braune, hochviskose Rückstand wird in 240 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 200 mL Wasser und mit 200 mL 2 M Salzsäure gewaschen, wobei sich an der Phasengrenze ein stabiler Schaum bildet, der die Phasentrennung erschwert. Nach Abtrennen des Schaums wird die org. Phase mit 150 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt über Nacht im Vakuum getrocknet. Man erhält 8,77 g (9,48 mmol) eines hellbraunen Feststoffs.



**Abb. 7-8:** Strukturformel von 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-dinitril **35**.

Ausbeute: 95 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 1,50 (b, 8 H, H-a, H-e), 2,35 (ds,  $J_{o,q} = 5,0$  Hz, 12 H, H-q), 2,66 (t,  $J_{h,i} = 7,1$  Hz, 4 H, H-i), 2,82-3,30 (m, 12 H, H-b, H-d, H-f), 3,71 (t,  $J_{h,i} = 6,7$  Hz, 4 H, H-h), 7,19-7,29 (m, 8 H, H-o), 7,69-7,57 (m, 8 H, H-m)

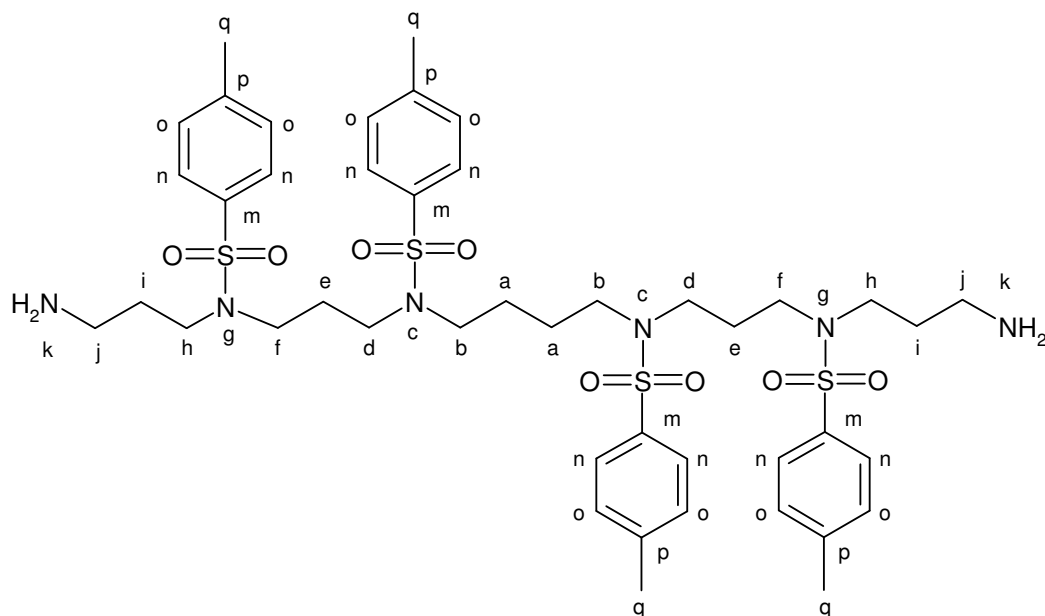
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 21,5 (C-q), 127,1 (C-n), 129,9 (C-o) (Weitere Kohlenstoffatome sind nicht detektierbar; ungünstiges Signalrauschverhältnis)

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 546 (s), 565 (s), 656 (m), 696 (m), 741 (s), 816 (m), 920 (m), 969 (m), 1031 (m), 1090 (s), 1156 (vs), 1331 (vs), 1455,42 (m), 1598 (w), 2250 (w), 2926 (w), 3030 (w)

#### 7.4.1.3 Synthese von 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin **36**

4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin **36** wird nach einer Versuchsvorschrift von KRUEGER hergestellt [128]. 8,0 g (8,65 mmol) des Dinitrils **35** werden in einem ausgeheizten 500 mL-Zweihalskolben unter Stickstoff-

gegenstrom geben. Über ein Septum werden 120 mL (120 mmol) der 1 M Boran-Lösung in THF zugefügt und 21 h bei 85°C unter Sauerstoffausschluss rückflusiert. Es wird dann solange ein volumengleiches Wasser/THF-Gemische (60 mL) zu der 5°C kalten Reaktionslösung gegeben, bis die Gasentwicklung aufhört, und anschließend noch weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in einen 500 mL-Einhalskolben überführt, am Rotationsverdampfer weitestgehend eingengt und mit 250 mL 6M Salzsäure aufgenommen. Dabei fällt ein weißgelber, zäher Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird nochmals 19 h unter Stickstoff rückflusiert, wobei eine hochviskose Flüssigkeit entsteht. Die überschüssige Salzsäure wird bei Normaldruck unter Stickstoff abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 250 mL 2 M Natronlauge aufgenommen, wobei er beigebraun und sehr zäh wird. Diese wässrige Phase wird zweimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert und die trübe, org. Phase über Natriumsulfat getrocknet, ohne sich dabei aufzuklären. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, und man erhält 7,13 g (7,64 mmol) des sehr zähen, ockerfarbenen Produkts.



**Abb. 7-9:** Strukturformel von 4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin **36**.

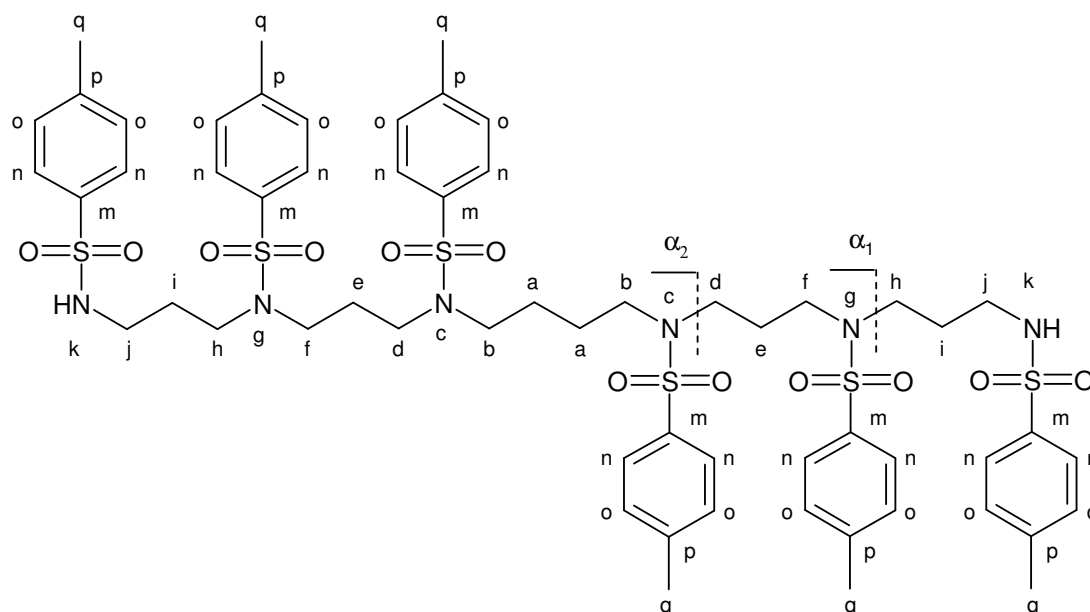
Ausbeute:

82 %

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	1,18 (s, 4 H, H-k), 1,50-1,64 (m, 8 H, H-a, H-e), 1,79 (quint, $J_{\text{h,i}} = J_{\text{i,j}} = 7,2$ Hz, 4 H, H-i), 2,35 (s, 12 H, H-q), 2,62 (t, $J_{\text{i,j}} = 6,7$ Hz, 4 H, H-j), 3,04 (m, 16 H, H-b, H-d, H-f, H-h), 7,22 (d, $J_{\text{n,o}} = 9,2$ Hz, 8 H, H-o), 7,59 (d, $J_{\text{n,o}} = 8,2$ Hz, 8 H, H-n)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	21,5 (C-q), 25,8 (C-e), 28,8 (C-i), 32,2 (C-a), 38,8 (C-j), 46,6 (C-d, C-f, C-h) 48,4 (C-b), 127,1 (C-o), 135,82 – 136,54 (C-m), 143,33 – 143,36 (C-p)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	549 (s), 655 (m), 722 (w), 816 (m), 934 (m), 1090 (m), 1157 (vs), 1335 (s), 1459 (w), 1494 (w), 1598 (w), 2361 (w), 2928 (m), 3030 (w), 3536 (m)

#### 7.4.1.4 Synthese von *N,N',4,8,13,17-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin* **37**

*N,N',4,8,13,17-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin* **37** wird nach einer Versuchsvorschrift von KRUEGER hergestellt [128]. Zu einer Lösung aus 7,2 g (7,7 mmol) *4,8,13,17-Tetratosyl-4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin* **36** in 110 mL THF wird langsam eine Lösung aus 6,8 g (53,2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 34 mL THF zugetropft. Danach werden 6,8 mL Triethylamin zugegeben und die Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe, hellbraune Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der zähe, braune Rückstand mit 100 mL 2 M Salzsäure aufgenommen und zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wird mit 200 mL dest. Wasser gewaschen, wobei sich teilweise eine Emulsion bildet. Die Emulsion wird deshalb mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und die sich schnell separierenden Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune, glasige Rückstand wird säulenchromatisch gereinigt, wobei als stationäre Phase Kieselgel und als Laufmittel 1 % Methanol in Dichlormethan verwendet wird. Man erhält 6,25 g (5,03 mmol) des braunen, glasartigen Produkts.

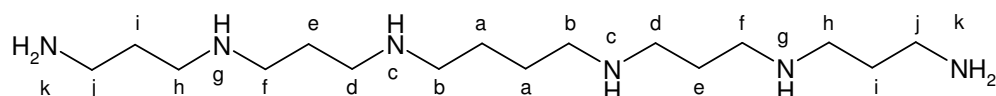


**Abb. 7-10:** Strukturformel von *N,N',4,8,13,17*-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37**.

Ausbeute:	65 %
DC (1% CH <sub>3</sub> OH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	R <sub>f</sub> = 0,26
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	1,44-1,52 (m, 4 H, H-a), 1,62 (s, 2 H, H-k), 1,70 (quint, J <sub>d,e</sub> = J <sub>e,f</sub> = 6,2 Hz, 4 H, H-e), 1,77 (quint, J <sub>h,i</sub> = J <sub>i,j</sub> = 7,0 Hz, 4 H, H-i), 2,32 – 2,34 (2x ds, J <sub>o,q</sub> = 3,1 Hz/1,7 Hz, 18 H, H-q), 2,89 (quart, J <sub>i,j</sub> = J <sub>j,k</sub> = 6,2 Hz, 4 H, H-j), 2,99 – 3,01 (m, 16 H, H-d, H-f, H-h, H-11), 7,17 – 7,23 (m, 12 H, H-o), 7,55 – 7,67 (m, 12 H, H-n)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	29,0 – 29,3 (C-a, C-i), 46,6 – 46,9 (C-b, C-d, C-f, C-h), 21,5 (C-q), 26,0 (C-e), 40,2 (C-j), 127,0 – 127,1 (C-n), 129,7 – 129,8 (C-o), 135,6 – 136,9 (C-m), 143,2 – 143,6 (C-p)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	549 (s), 655 (m), 815 (m), 1090 (s), 1158 (vs), 1333 (s), 1598 (w), 2927 (w), 3030 (w), 3288 (b)
MS (ESI):	841 (64) [α <sub>2</sub> +Na] <sup>+</sup> , 1052 (70) [α <sub>1</sub> +Na] <sup>+</sup> , 1263 (100) [M+Na] <sup>+</sup>

#### 7.4.1.5 Synthese von 4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin (Hexaazadocosan, HAD) **38**

4,8,13,17-Tetraazaeicosan-1,20-diamin (Hexaazadocosan, HAD) **38** wird nach einer Versuchsvorschrift von KRUEGER hergestellt [128]. Im Einhalskolben werden 3,73 g (3 mmol) *N,N'*,4,8,13,17-Hexatosyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin **37** vorgelegt. Es werden 3,2 g (30 mmol) Phenol und 200 mL 33 %iger Bromwasserstoff in Eisessig dazugegeben und im gut belüfteten Abzug 40 h unter Rückfluss erhitzt. Die bräunlich-trübe Reaktionsmischung wird über eine Fritte abfiltriert und der graubraune Feststoff in wenig dest. Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung über eine Anionenaustauschersäule (stationäre Phase: DOWEX 1x2-400, OH-Form; Laufmittel: Wasser) gegeben und man erhält 0,91 g (2,87 mmol) eines beigen Wachs nach der Gefriertrocknung.



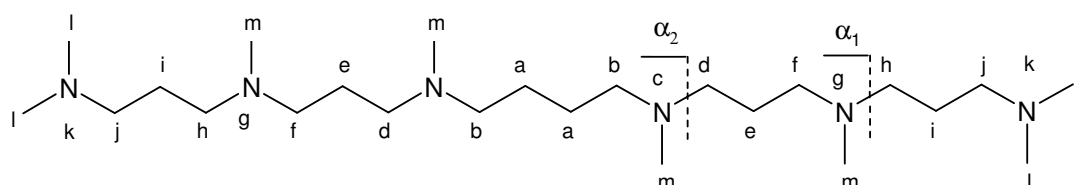
**Abb. 7-11:** Strukturformel von HAD **38**.

Ausbeute:	96 %
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	1,51 (s, 8 H, H-c, H-g, H-k), 1,60 – 1,72 (m, 12 H, H-a, H-e, H-i), 2,67 (t, $J_{a,b} = J_{d,e} = J_{f,g} = J_{i,h} = 7,0$ Hz, 16 H, H-b, H-d, H-f, H-h), 2,77 (t, $J_{i,j} = 6,8$ Hz, 4 H, H-j)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	27,8 (C-a), 30,2 (C-e), 33,7 (C-i), 40,4 (C-j), 47,8 (C-h), 48,4 – 48,5 (C-d, C-f), 49,8 (C-b)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	825 (b), 1127 (s), 1462 (m), 2927 (vs), 3275 (b)
MS (ESI):	317 (39) $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 339 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$

#### 7.4.1.6 Synthese von *N,N,N',N'*,4,8,13,17-Octamethyl-4,8,13,17-tetraazaeicosan-1,20-diamin (MHAD) **39**

Die Darstellung von MHAD **39** erfolgt über eine LEUKART-WALLACH-Reaktion. Im Einhalskolben werden 0,5 g (1,58 mmol) HAD **38** mit 5 mL (132 mmol) 99 %iger Ameisensäure und 2,5 mL (90 mmol) 37 %iger Formaldehydlösung versetzt und 17 h unter Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung werden dann

2 mL konz. Salzsäure gegeben und durch Vakuumdestillation (150 mbar, 58°C Kopftemperatur) bis zur Trockne eingengt. Der Feststoff wird in wenig dest. Wasser gelöst und durch Anionenaustausch (stationäre Phase: DOWEX 1x2-400, OH-Form; Laufmittel: Wasser) in die freie Aminform überführt. Nach Gefriertrocknung erhält man 0,3 g (0,7 mmol) eines beigen Wachs.



**Abb. 7-12:** Strukturformel von *N,N,N',N',4,8,13,17*-Octamethyl-4,8,13,17-tetraaza-eicosan-1,20-diamin (MHAD) **39**.

Ausbeute:	44 %
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	1,46 (quint, $J_{a,a} = J_{a,b} = 3,7$ Hz, 4 H, H-a), 1,64 (quint, $J_{d,e} = J_{e,f} = J_{h,i} = J_{i,j} = 7,2$ Hz, 8 H, H-e, H-i), 2,21 - 2,22 (m, 24 H, H-l, H-m), 2,24-2,37 (m, 20 H, H-b, H-d, H-f, H-h, H-j)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	42,31 (C-m), 45,53 (C-l) (Weitere Kohlenstoffatome sind nicht detektierbar; ungünstiges Signalrauschverhältnis)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	842 (w), 882 (w), 929 (w), 1042 (s), 1164 (m), 1264 (w), 1377 (m), 1460 (s), 1676 (s), 2784 (vs), 2944 (vs), 3386 (b)
MS (ESI):	309 (48) $[\alpha_2 + \text{Na}]^+$ , 380 (23) $[\alpha_1 + \text{Na}]^+$ , 451 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$

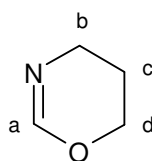
## 7.4.2 Darstellung von linearen Polyaminen über eine kationisch ringöffnende Polymerisation

### 7.4.2.1 Synthese des Monomers 5,6-Dihydro-4H-oxazin **2a** (Oxa)

5,6-Dihydro-4H-oxazin **2a** wird nach einer Versuchsvorschrift von SAEGUSA et al. hergestellt [113]. In einem ausgeheizten 50 mL-Zweihalskolben, bestückt mit einem Rückflusskühler mit Hahn, und Magnetührstab, gibt man 0,60 g (4,48 mmol)



Silbercyanid im Stickstoffgegenstrom zu. Mittels Schlenktechnik fügt man hierzu 10 mL (88,5 mmol) *tert*-Butylisocyanid und 6,8 mL (88,5 mmol) 3-Amino-1-propanol. Die Lösung wird in einem 90°C temperierten Ölbad für 20 h erhitzt. Aus diesem Reaktionsgemisch wird zunächst *tert*-Butylamin (das zweite Produkt) und dann unter verminderten Druck das Monomer 5,6-Dihydro-4*H*-oxazin **2a** fraktioniert über eine 2-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert (Ölbadtemperatur ca. 140°C). Die fraktionierte Destillation muss zweimal durchgeführt werden, um Reste von *tert*-Butylamin zu entfernen.



**Abb. 7-13:** Strukturformel von 5,6-Dihydro-4*H*-oxazin **2a**.

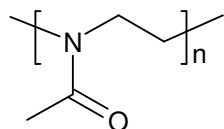
Ausbeute:	67 - 72 %
Kp:	51-53°C / 100 mbar
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	1,88 (m, 2 H, H-c), 3,27 (t, J <sub>b,c</sub> = 6,1 Hz, 2 H, H-b), 4,09 (t, J <sub>c,d</sub> = 5,6 Hz, 2 H, H-d), 6,93 (s, 1 H, H-a)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	22,6 (C-c), 41,6 (C-b), 64,5 (C-d), 150,0 (C-a)

#### 7.4.2.2 Darstellung der Präpolymere Poly[(*N*-acetyl)ethylenimin] (PAEI) **3f** und Poly[(*N*-formyl)propylenimin] (PFPI) **4a**

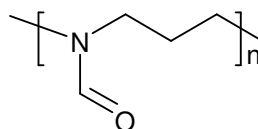
Die Darstellung der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a** erfolgt in Anlehnung an Vorschriften von SAEGUSA et al. [87, 92]. Mittels Schlenktechnik werden das Monomer, das Lösungsmittel und der Initiator entsprechend des Ansatzes in Tab. 7-6 in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt. Diese Mischung wird in einem temperierten Ölbad (s. Tab. 7-6) zur kationisch-ringöffnenden Polymerisation gebracht. Die Reaktion wird durch Abkühlen in Eis nach bestimmten Zeiten abgebrochen. Die Lösung wird mit Methanol verdünnt und in Diethylether ausgefällt. Durch zweimaliges Umfällen aus Methanol / Diethylether wird das Präpolymer gereinigt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

**Tab. 7-6:** Ansatz und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a**.

Probe	PG <sub>ein</sub>	Monomer (M)	V (M) [mL]	Lösungsmittel (LM)	V (M) [mL]	Initiator (I)	V / m (I) [mL]/[g]	T [°C]	t [h]
<b>3f-1</b>	8,3	MeOzo	20	Benzonitril	40	Benzylchlorid	3,28/3,61	110	25
<b>3f-2</b>	15	MeOzo	5	Benzonitril	5	Benzylchlorid	0,45/0,497	110	24
<b>3f-3</b>	20	MeOzo	2,5	Benzonitril	2,5	Benzylchlorid	0,17/0,187	110	24
<b>3f-4</b>	40	MeOzo	5	Benzonitril	5	Benzylchlorid	0,17/0,187	110	20
<b>4a-1</b>	10	Oxa	2,5	DMF	2,5	MeOTs	0,44/0,547	80	24
<b>4a-2</b>	10	Oxa	2,5	DMF	2,5	MeOTs	0,44/0,547	80	24
<b>4a-3</b>	20	Oxa	2,5	DMF	2,5	MeOTs	0,22/0,274	80	24



PAEI



PFPI

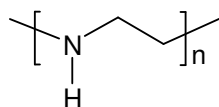
**Abb. 7-14:** Strukturformeln der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a**.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.3, Tab. 4-4, S. 87 aufgeführt.

#### 7.4.2.3 Hydrolyse von PAEI **3f** zu Polyethylenimin PEI **29**

Die Hydrolyse von PAEI **3f** zu PEI **29** erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von SAEGUSA et al. [87]. PAEI **3f**, dest. Wasser und Natriumhydroxid werden entsprechend des Ansatzes (vgl. Tab. 7-7) in ein Schlenkrohr überführt und 15 min mit Stickstoff gespült. Anschließend überführt man dieses in ein auf 95°C temperiertes Ölbad und bricht die Reaktion nach bestimmten Zeiten ab. Bei dem Abkühlen fällt PEI **29** aus, wird über eine Fritte Pore 4 abfiltriert und mit dest.

Wasser solange gespült, bis das Waschwasser ein pH-Wert von 8-9 hat. Das erhaltene Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur gewichtskonstant getrocknet.



PEI

**Abb. 7-15:** Strukturformel von PEI 29.

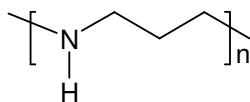
**Tab. 7-7:** Ansätze zur Darstellung von PEI 29.

Probe	verw. PAEI	m (PAEI) [g]	m (NaOH) [g]	V (H <sub>2</sub> O) [mL]	t [h]
<u>29-1</u>	<u>3f-1</u>	5	4,68	50	40
<u>29-2</u>	<u>3f-1</u>	5	4,68	50	42
<u>29-3</u>	<u>3f-2</u>	2,5	2,34	25	40
<u>29-4</u>	<u>3f-3</u>	1	1,25	10	29
<u>29-5</u>	<u>3f-4</u>	1,5	1,88	15	30

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.4, Tab. 4-5, S. 92 und Tab. 4-6, S. 99 aufgeführt.

#### 7.4.2.4 Hydrolyse von PFPI 4a zu Polypropylenimin PPI 30

Die Hydrolyse von PFPI erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Saegusa et al. [92]. Die Substanzen werden entsprechend des Ansatzes (vgl. Tab. 7-8) in ein Schlenkrohr überführt, 15 min mit Stickstoff gespült und anschließend für 3 h in einem auf 95°C temperiertes Ölbad erhitzt. Beim Abkühlen fällt PPI aus, das über eine Fritte Pore 4 abfiltriert und mit dest. Wasser gespült wird. Dann wird das Produkt durch Umfällen aus Methanol/ Diethylether gereinigt. Das erhaltene PPI wird im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur gewichtskonstant getrocknet.

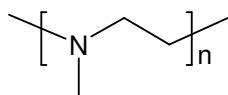
**Abb. 7-16:** Strukturformel von PPI **30**.**Tab. 7-8:** Ansatz und Ergebnisse zur Darstellung von PPI **30**.

Probe	verw. PAEI	m (PAEI) [g]	m (NaOH) [g]	V (H <sub>2</sub> O)/ V(MeOH) [mL]
<b><u>30-1</u></b>	<b><u>4a-1</u></b>	1,00	0,80	6,5/6,5
<b><u>30-2</u></b>	<b><u>4a-2</u></b>	1,03	0,80	6,5/6,5
<b><u>30-3</u></b>	<b><u>4a-3</u></b>	0,715	0,56	4,6/4,6

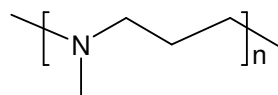
Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.4, Tab. 4-5, S. 92 aufgeführt.

#### 7.4.2.5 Reduktive Methylierung der Präpolymere zu PMEI **31** und PMPI **32**

Die reduktive Methylierung der Präpolymer zu PMEI **31** und PMPI **32** erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von TANAKA et al. [91]. Das Präpolymer wird in einem Überschuss einer 37 % igen wässrigen Formaldehydlösung und 99 % igen Ameisensäure gelöst (Präpolymer : Formaldehydlösung : Ameisensäure = 1 : 5 : 10) und in einem auf 105°C temperierten Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Nach entsprechenden Reaktionszeiten (vgl. Tab. 7-9) wird die Reaktion abgebrochen und die überschüssige Lösung unter verminderten Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit konz. Salzsäure versetzt und erneut bis zur Trockene von der überstehenden Lösung befreit. Das Rohprodukt wird in wenig Wasser gelöst und über eine mit Anionenaustauscher (Dowex 1x2-400) gefüllte Säule gegeben. Diese wird solange mit Wasser gespült, bis der pH-Wert neutral ist. Durch Gefriertrocknung erhält man das Produkt.



PMEI



PMPI

**Abb. 7-17:** Strukturformeln von PMEI **31** und PMPI **32**.**Tab. 7-9:** Ansatz und Reaktionsbedingungen zur Methylierung der Präpolymere PAEI **3f** und PFPI **4a**.

Probe	Präpolymer	m (Präpolymer) [g]	V (Formaldehyd) [mL]	V (Ameisensäure) [mL]	V (HCl) [mL]	t [h]
<b>31-1</b>	<b>3f-1</b>	3,60	18,0	36,0	30,0	43
<b>31-2</b>	<b>3f-3</b>	1,00	5,0	10,0	15,0	50
<b>31-3</b>	<b>3f-4</b>	1,00	5,0	10,0	15,0	71
<b>32-1</b>	<b>4a-1</b>	0,5	2,5	5,0	5,0	48
<b>32-2</b>	<b>4a-2</b>	1,09	5,0	10,0	15,0	48
<b>32-3</b>	<b>4a-3</b>	0,750	3,75	7,5	10,0	48

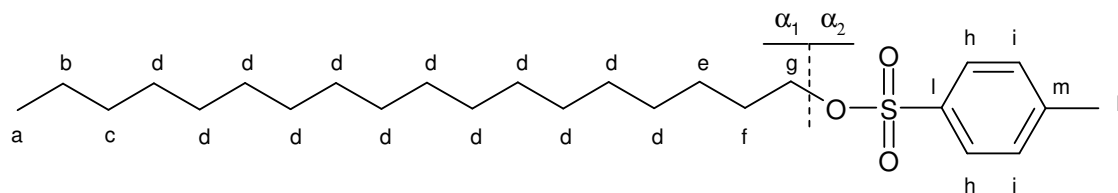
Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.5, Tab. 4-7, S. 102 und Tab. 4-8, S. 104 aufgeführt.

### 7.4.3 Darstellung von amphipilen linearen Polyaminen

#### 7.4.3.1 Darstellung des Alkylinitiators *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42**

In einem ausgeheizten 100 mL-Dreihalskolben, bestückt mit Tropftrichter, Hahn und Magnetrührstab, werden 5,0 g (0,0185 mol) 1-Octadecanol **43** und 3,62 g (0,0190 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 mL Chloroform unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man unter Eisbadkühlung ( $T < 3^{\circ}\text{C}$ ) 3,10 mL (0,038 mol) Pyridin und lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen ( $t = 16\text{ h}$ ). Hierzu fügt man eine Mischung aus 4,4 mL konzentrierte Salzsäure und 12,5 mL Eiswasser. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, viermal mit je 25 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert.

Das Rohprodukt wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und anschließend in ca. 90 mL Petrolether (die Lösung muss heiß filtriert werden, um *p*-Toluolsulfonsäure abzutrennen) umkristallisiert.

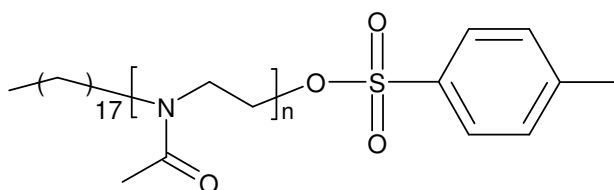


**Abb. 7-18:** Strukturformel des Alkylinitiators *p*-Toluolsulfonsäureoctadecylester **42**.

Ausbeute:	63 %
Smp.:	60,2°C
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	0,81 (t, J <sub>a,b</sub> = 6,5 Hz, H-a), 1,16 (m, 30 H, H-b, H-c, H-d, H-e), 1,54 (m, 2 H, H-f), 2,38 (s, 3 H, H-k), 3,95 (t, J <sub>f,g</sub> = 6,5 Hz, 2 H, H-g), 7,27 (d, J <sub>h,i</sub> = 7,8 Hz, 2 H, H-i), 7,72 (d, J <sub>h,i</sub> = 8,3 Hz, 2 H, H-h)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]:	14,1 (C-a), 21,6 (C-b), 22,7 (C-k), 25,3 (C-e), 28,9 (C-f), 29,5 (C-d), 31,9 (C-c), 70,7 (C-g), 127,9 (C-h), 129,8 (C-i), 133,3 (C-l), 144,6 (C-m)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	812, 838 (1,4-Disubstitution des Aromaten), 1191, 1360 (Sulfonatgruppe), 1474 (δ, Methylengruppe), 1598 (Aromatenschwingung), 2851, 2916 (ν, Methyl- und Methylengruppe)
MS (EI):	424 (1) [M] <sup>+</sup> , 252 (33) [α <sub>1</sub> - H] <sup>+</sup> , 173 (100) [α <sub>1</sub> + H] <sup>+</sup>

#### 7.4.3.2 Darstellung des Alkyl-PAEI **44**

Die Darstellung des Alkyl-PAEI **44** erfolgt wie in Abschnitt 7.4.2.2, S.185 beschrieben.



**Abb. 7-19:** Strukturformel von Alkyl-PAEI **44**

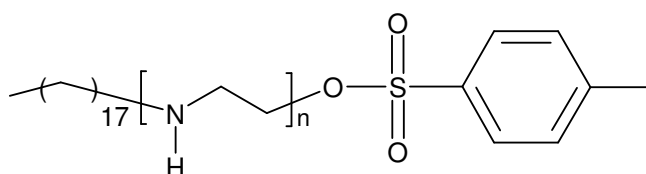
**Tab. 7-10:** Ansatz und Reaktionsbedingungen für die Synthese von Alkyl-PAEI **44**

Probe	verw. Initiator	PG <sub>ein</sub>	Monomer (M)	V (M) [mL]	Lösungsmittel (LM)	V (LM) [mL]	m (I) [g]	T [°C]	t [h]
<b>44-1</b>	<b>42-a</b>	10	MeOzo	3,3	DMF	3,3	1,6644	80	20
<b>44-2</b>	<b>42-b</b>	10	MeOzo	7,7	DMF	7,7	3,85	80	24
<b>44-3</b>	<b>42-b</b>	10	MeOzo	1,65	Benzonitril	1,65	0,8322	90	20

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.1, Tab. 4-9, S. 113 aufgeführt.

#### 7.4.3.3 Hydrolyse von Alkyl-PAEI **44** zu Alkyl-Polyethylenimin Alkyl-PEI **46**

Variante für Alkyl-PEI am Bsp. Alkyl-PEI **46-2**: 8,3 g Alkyl-PAEI **44-2** werden in ein 500 mL-Zweihalskolben gegeben und in 100 mL Methanol gelöst. Hierzu gibt man 100 mL 12,5 gew. % Natronlauge. Der Zweihalskolben wird mit einem Rückflusskühler bestückt und unter Stickstoff wird die Lösung 40 h bei T = 85°C erhitzt. Anschließend wird die Lösung einrotiert, mit Wasser verdünnt und mehrere Tage gegen Wasser dialysiert (Spectra/Por CE, MWCO: 100, Zelluloseester). Durch Gefriertrocknung erhält man das farblose Polymer.

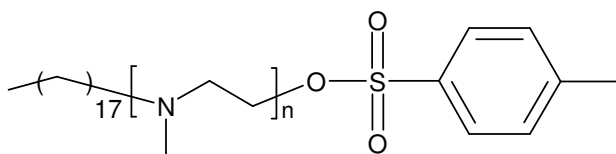
**Abb. 7-20:** Strukturformel von Alkyl-PEI **46**.**Tab. 7-11:** Ansätze zur Darstellung von Alkyl-PEI **46**

Probe	verw. PAEI	m (PAEI) [g]	m (NaOH) [g]	V (H <sub>2</sub> O)/ V(MeOH) [mL]	t [h]
<b>46-1</b>	<b>44-1</b>	1,65	2,50	20/20	41
<b>46-2</b>	<b>44-2</b>	8,3	12,5	100/100	40

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.2, Tab. 4-10, S. 115 aufgeführt.

7.4.3.4 Reduktive Methylierung der Präpolymere Alkyl-PAEI **44** zu Alkyl-PMEI **45**.

Die Synthese des Alkyl-PMEI **45** erfolgt wie in Abschnitt 7.4.2.5 beschrieben.



**Abb. 7-21:** Strukturformel von Alkyl-PMEI **45**.

**Tab. 7-12:** Ansatz und Reaktionsbedingungen zur Methylierung von Alkyl-PAEI **44** zu Alkyl-PMEI **45**.

Probe	Präpolymer	m (Präpolymer) [g]	V (Formaldehyd) [mL]	V (Ameisensäure) [mL]	V (HCl) [mL]	t [h]
<b>45</b>	<b>44-1</b>	1,3	6,5	13,0	15,0	66

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.2, Tab. 4-10, S. 115 aufgeführt.

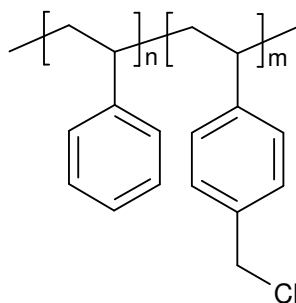
## 7.5 Synthesen zur Darstellung eines multifunktionellen Polymers mit Polyaminseitenketten

### 7.5.1 Darstellung des Graftmakroinitiators Poly[styrol-co-4-(chlor)methylstyrol] (PS-co-PCMS) **47**

#### 7.5.1.1 Graftmakroinitiator **47-1**

In einem Schraubdeckelreagenzglas werden 43,5 mg (0,265 mmol) AIBN eingewogen. Hierzu gibt man 4 mL Styrol und 1 mL 4-CMS **49** und spült die Lösung mit Stickstoff. Anschließend wird die Lösung in einem auf 70°C temperierten Ölbad 3 h erhitzt. Die Lösung wird mit Toluol verdünnt und der Graftinitiator **47-1** in Methanol ausgefällt. Durch zweimaliges Umfällen wird das Polymer gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.





**Abb. 7-22:** Strukturformel des Graftmakroinitiators PS-*co*-PCMS 47.

Ausbeute: 29 %

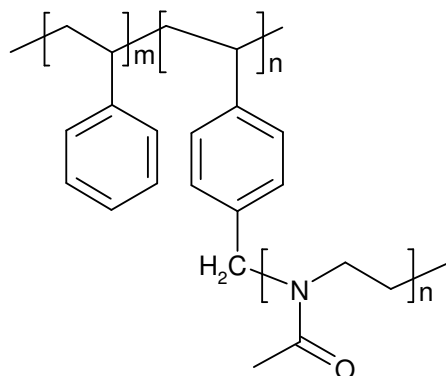
Molekulargewicht, Polydispersität und Zusammensetzung sind in Kap. 4.4.2, Tab. 4-11, S. 122 aufgeführt

#### 7.5.1.2 Graftmakroinitiatoren 47-2 und 47-3

Die Graftmakroinitiatoren 47-2 und 47-3 werden über eine NMP aus den Monomeren Styrol und 4-CMS 49 nach einer Vorschrift von DEVENPORT et al. hergestellt [154], und die genaue Vorgehensweise ist bei LEIMENSTOLL beschrieben [135]. Die Graftmakroinitiatoren wurden freundlicherweise von Dr. M. C. LEIMENSTOLL zur Verfügung gestellt.

#### 7.5.2 Grafting-from-Polymerisation von MeOzo an einem PS-*co*-PCMS-Graftmakroinitiator 47

Die Darstellung der Graftpolymere erfolgt in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von SAEGUSA et al. [87]. Die Edukte werden entsprechend des Ansatzes (vgl. Tab. 4-12) mittels Schlenktechnik in einen ausgeheizten Schlenkrohr gegeben und in einem auf 110°C temperierten Ölbad zur Polymerisation gebracht. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit wenig Methanol verdünnt und in Diethylether ausgefällt. Durch zweimaliges Umfällen wird das Polymer gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.



**Abb. 7-23:** Strukturformel von Poly[(styrol-*co*-(4-methyl)-styrol)]-*g*-poly[(*N*-acetyl)-ethylenimin] **48**.

**Tab. 7-13:** Ansatz und Reaktionszeit zur *grafting-from*-Polymerisation von MeOzo **1b** mit PS-*co*-PCMS **47** zu (PS-*co*-PCMS)-*g*-PAEI **48**.

Probe	Initiator	m (Initiator) [g]	V (MeOzo) [mL]	V (Benzonitril) [mL]	PG <sub>ein, pro Arm</sub>	t [h]
<b>48-1</b>	<b>47a</b>	0,100	2,0	2,0	190	24
<b>48-2</b>	<b>47b</b>	0,100	0,65	2,0	60	20
<b>48-3</b> <sup>1</sup>	<b>47b</b>	0,100	0,65	0,65	60	16
<b>48-4</b>	<b>47c</b>	0,100	0,65	0,65	250	16

1) Die Probe war nach der entsprechenden Reaktionszeit vernetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.4.2, Tab. 4-13, S. 124 aufgeführt.

### 7.5.3 Darstellung eines multifunktionellen Polymerrückgrads mit Initiator-seitengruppe **50** für die kationisch-ringöffnende Polymerisation

Von den 1 M Lösungen der Monomere DMAA, TSEA, DMAEMA und 4-Vinylbenzylchlorid werden jeweils 2,0 mL und 13,2 mg AIBN in ein Schraubdeckelreagenzglas gegeben, 5 Minuten mit Stickstoff gespült und in ein auf 60°C temperiertes Ölbad gegeben. Während der Reaktion, die nach einer Stunde durch Abkühlen in einem Eisbad abgebrochen wird, wird die Lösung trübe und es tritt eine Vernetzung ein. Daher kann die Probe nicht sinnvoll aufgearbeitet werden und wird verworfen.

#### 7.5.4 Darstellung eines PAEI-Makromonomers 51 durch Einführung der Doppelbindung über den Initiators

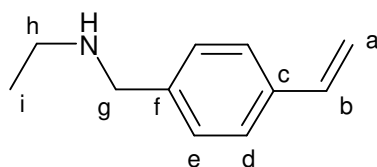
In einem ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben mit Magnetrührstab werden mittels Schlenktechnik 2,1 mL 4-Vinylbenzylchlorid, 12,7 mL MeOzo und 12,7 mL Benzonitril gegeben und für 20 h in einem auf 110°C temperierten Ölbad erhitzt. Nach dieser Zeit haben sich bereits teilweise unlösliche/ vernetzte Feststoffe gebildet, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird in Diethylether getropft und das erhaltene Polymer durch zweimaliges Umfällen aus Methanol / Diethylether gereinigt.

Ausbeute:	nicht bestimmbar, da vernetzte Anteile vorlagen
M <sub>w</sub> (DMF-GPC):	16.600.000 g/mol
M <sub>n</sub> (DMF-GPC):	4.300.000 g/mol
PD:	3,85 (bimodal, Produkt ist teilweise vernetzt)

#### 7.5.5 Darstellung eines PAEI-Makromonomers 54 durch eine gezielte Abbruchreaktion

##### 7.5.5.1 Darstellung des Abbruchreagenz *N*-Ethyl-(4-vinyl)benzylamin 52

In einem ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben mit Magnetrührstab wird unter Stickstoffatmosphäre 50 mL Ethylamin 53 (2 M in THF) vorgelegt. Unter Eisbadkühlung werden hierzu 2,8 mL 4-CMS 49 gelöst in ca. 10 mL trockenem THF getropft und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und 13 Tage weiter rühren. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand mit THF gespült. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingedunstet und die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit wird mit 50 mL 2 M Salzsäure versetzt. Dabei fällt ein gelblich weißer Niederschlag aus. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, um nicht umgesetztes 4-CMS 49 abzutrennen. Die wässrige Phase wird mit ca. 60 mL 2 M Kaliumhydroxidlösung versetzt, wodurch das Amin aus der Salzform freigesetzt wird. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform wird das Produkt aus der wässrigen Phase extrahiert. Die organische Phase wird über Kaliumhydroxid getrocknet, filtriert und das Chloroform am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zurück bleibt eine gelbliche Flüssigkeit (m = 1,39 g).

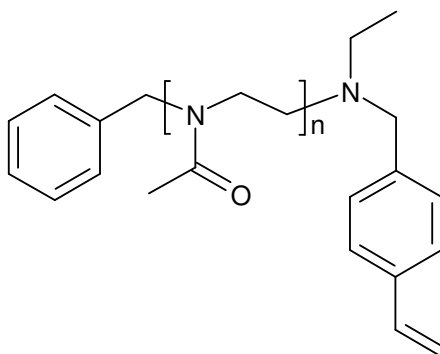


**Abb. 7-24:** Strukturformel des Abbruchreagenz Ethyl-(4-vinyl)benzylamin **52**

Ausbeute:	46 %
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	7,30 (M, 2 H, H-e); 7,20 (M, 2H, H-d); 6,63 (DD, $J_1 = 10,87$ Hz, $J_2 = 17,38$ Hz, 1 H, H-b); 5,65 (DD, $J_1 = 1,01$ Hz, $J_2 = 17,44$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\alpha\text{-a}}$ ); 5,14 (DD, $J_1 = 0,76$ Hz, $J_2 = 10,86$ Hz, 1 H, $\text{H}_{\beta\text{-a}}$ ); 3,71 (S, 2 H, H-g); 2,61 (Q, $J = 7,16$ Hz, 2 H, H-h); 1,49 (S, 1 H, NH); 1,06 (T, $J = 3,55$ Hz, 3 H, H-i)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:	140,1 (C-f); 136,6 (C-b); 136,3 (C-c); 128,3 (C-e); 126,2 (C-d); 113,4 (C-a); 53,6 (C-g); 43,6 (C-h); 15,2 (C-i)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	828, 843 (1,4-Disubstitution des Aromaten), 1457 ( $\delta$ , Methylengruppe), 1511, 1568 (Aromatenschwingung), 1630 (C-C-Doppelbindung), 2815, 2933, 2966 ( $\nu$ , Methylen- und Methylgruppe), 3086 ( $\nu$ , C-H-Aromat), 3308 ( $\nu$ , N-H)

#### 7.5.5.2 Kationisch-ringöffnende Polymerisation von MeOzo **1b** mit anschließendem Abbruch durch Ethyl-(4-vinyl)benzylamin **52**

2,5 mL MeOzo, 2,5 mL Benzonitril und 0,34 mL Benzylchlorid **27** werden in einem ausgeheizten 10 mL-Schlenkrohr mit Magnetührstab mittels Schlenktechnik gegeben. Diese Lösung wird 24 h in einem auf 110°C temperierten Ölbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird eine entgaste Lösung aus 0,4760 g Ethyl-(4-vinyl)benzylamin **52** in 2,5 mL Benzonitril hinzugefügt und dadurch die Polymerisation abgebrochen. Das Makromonomer wird durch Aus- und zweimaliges Umfällen aus Chloroform/Diethylether gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

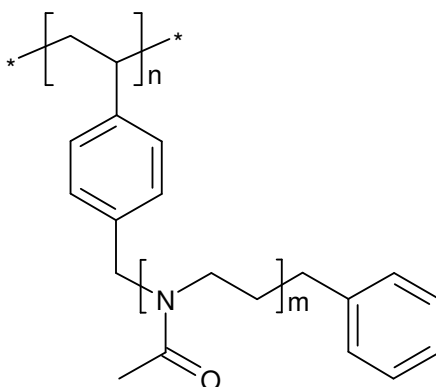


**Abb. 7-25:** Strukturformel des PAEI-Makromonomers **54**.

Ausbeute:	80 %
$M_w$ (DMF-GPC):	7.700 g/mol
$M_n$ (DMF-GPC):	5.760 g/mol
$M_n$ ( $^1\text{H-NMR}$ ):	1.437 g/mol (PG: 13,9)
PD:	1,34

#### 7.5.6 Frei radikalische Polymerisation des PAEI-Makromonomers **54**

0,5 g des PAEI-Makromonomers **54**, 2,5 mL Benzonitril und 5,7 mg AIBN werden in ein Schraubdeckelreagenzglas mit Magnetührstab gegeben, 5 Minuten mit Stickstoff gespült und anschließend in einem auf 60°C temperierten Ölbad erhitzt. Nach 4 h wird die Reaktion durch Abkühlen in einem Eisbad abgebrochen und das Polymer in Diethylether ausgefällt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Das Polymer wird in Wasser aufgelöst und zur Reinigung mehrere Tage gegen Wasser dialysiert (MWCO: 4000-6000; regenerierte Cellulose). Durch Gefriertrocknung erhält man das Polymer PS-g-PAEI **55**.

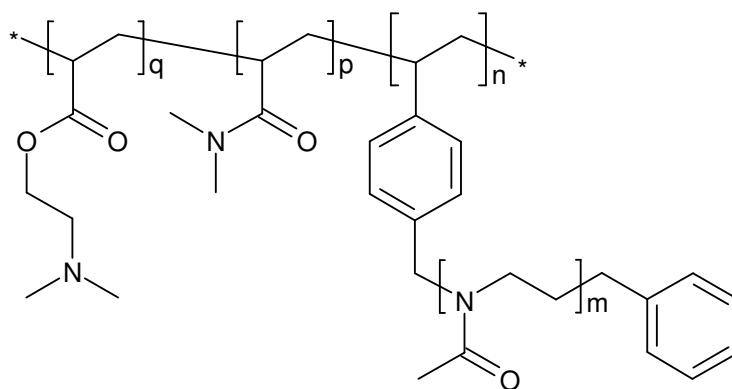


**Abb. 7-26:** Strukturformel von PS-g-PAEI **55**.

Ausbeute:	26 %
$M_w$ (DMF-GPC):	283.000 g/mol
$M_n$ (DMF-GPC):	136.000 g/mol
PD:	2,08

### 7.5.7 Copolymerisation des PAEI-Makromonomers **54** mit DMAEMA **7** und DMAA **6**

In einem 25 mL-Rundkolben werden 13,0 mg AIBN, 7,9 mL Benzonitril, 1,25 g PAEI-Makromonomer **54**, 0,36 mL DMAA **6** und 0,54 mL DMAEMA **7** (Verhältnis PAEI-Makromonomer/ DMAA/ DMAEMA = 1/ 4/ 4) gegeben, 5 Minuten mit Stickstoff gespült und für 4 h in einem auf 60°C temperierten Ölbad erhitzt. Das Polymer wird in Diethylether ausgefällt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Das Copolymer wird in Wasser gelöst und zur Reinigung mehrere Tage gegen Wasser dialysiert (MWCO: 4000-6000; regenerierte Cellulose). Durch Gefriertrocknung erhält man das Polymer PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-[PS-*g*-PAEI] **56**.



**Abb. 7-27:** Strukturformel von PDMAA-*co*-PDMAEMA-*co*-[PS-*g*-PAEI] **56**.

Ausbeute:	48 %
$M_w$ (DMF-GPC):	515.000 g/mol
$M_n$ (DMF-GPC):	317.000 g/mol
PD:	1,63

## 7.6 Potentiometrische Titration von Polyaminen

### 7.6.1 Zu untersuchende Polyamine und ihre Konzentration

- a) 1,3-Diaminopropan (DAP) :  $c = 35,8 \mu\text{L/L}$
- b) Spermin 33 :  $c = 43,4 \text{ mg/L}$
- c) Hexaazadocosan 38 :  $c = 45,2 \text{ mg/L}$
- d) lineares PPI 30-2 :  $c = 48,9 \text{ mg/L}$
- e) lineares PMPI 32-2 :  $c = 61,0 \text{ mg/L}$
- f) verzweigtes PEI (Aldrich) :  $c = 51,2 \text{ mg/L}$
- g) lineares PEI 29-1 :  $c = 50,0 \text{ mg/L}$
- h) lineares PMEI 31-1 :  $c = 62,0 \text{ mg/L}$

Mit diesen Konzentrationen ergibt sich eine Konzentration der Aminogruppen von  $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

### 7.6.2 Lösungen für die potentiometrische Titration

Polyamin-Lösungen: Die entsprechende Masse an Polyamin (s. u. 7.6.1 a)-g)) werden in ein Kunststoffmesskolben eingewogen und mit Millipore-Wasser aufgefüllt. Teilweise lösen sich die Polyamin nur schwer und der Lösungsvorgang dauert über mehrere Tage. Um diesen zu beschleunigen wird teilweise vorsichtig im Wasserbad erwärmt.

### 7.6.3 Durchführung der potentiometrischen Titration

Da die Polyamine an Glasoberflächen adsorbieren, wird nur mit Kunststoffgeräten gearbeitet. 50 mL der Polyamin-Lösung werden mit einer Kunststoff-Vollpipette abgenommen und in ein Becherglas mit Magnetrührfisch gegeben. Das Becherglas wird in ein Temperierbad bei  $T = 25^\circ\text{C}$  gestellt und man taucht in die Lösung eine kalibrierte pH-Elektrode und misst den Anfangs-pH-Wert. Anschließend gibt man in 0,1 mL-Schritten 0,01 M HCl hinzu, wartet ab bis der pH-Wert sich wieder eingestellt hat und notiert ihn. Dies wiederholt man solange, bis sich der pH-Wert nicht mehr ändert (ca. 3,4-3,3). Es werden pro Polyamin-Lösung mindestens zwei Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit nachzuweisen.

**Tab. 7-14:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von a) DAP.

V <sub>1</sub> [mL]	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub> [mL]	pH <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> [mL]	pH <sub>3</sub>
0	10,48	0	10,09	0	9,9
0,1	10,44	0,1	10,07	0,1	9,88
0,2	10,39	0,2	10,04	0,2	9,86
0,3	10,34	0,3	10	0,3	9,84
0,4	10,28	0,45	9,95	0,4	9,81
0,5	10,24	0,5	9,93	0,5	9,78
0,6	10,19	0,6	9,88	0,6	9,75
0,7	10,14	0,7	9,85	0,7	9,71
0,8	10,09	0,8	9,8	0,8	9,68
0,95	9,99	0,9	9,75	0,9	9,64
1,05	9,93	1	9,69	1	9,59
1,1	9,89	1,1	9,63	1,1	9,52
1,2	9,83	1,2	9,56	1,2	9,42
1,3	9,76	1,3	9,48	1,3	9,34
1,4	9,65	1,4	9,41	1,4	9,29
1,5	9,56	1,5	9,31	1,5	9,22
1,6	9,44	1,6	9,24	1,6	8,97
1,7	9,37	1,7	9,12	1,75	8,85
1,8	9,26	1,8	9,06	1,85	8,79
1,9	9,16	1,9	8,96	1,9	8,72
2	9,07	2	8,88	2	8,64
2,1	8,98	2,1	8,78	2,1	8,57
2,2	8,9	2,25	8,66	2,2	8,51
2,3	8,81	2,3	8,63	2,3	8,42
2,4	8,73	2,4	8,55	2,4	8,32
2,5	8,63	2,5	8,46	2,5	8,22
2,6	8,56	2,6	8,4	2,6	8,16
2,7	8,47	2,7	8,31	2,7	8,07
2,8	8,41	2,8	8,23	2,8	8,02
2,9	8,32	2,9	8,16	2,9	7,9
3	8,2	3	8,06	3	7,74
3,1	8,09	3,1	7,97	3,1	7,6
3,2	8	3,2	7,86	3,2	7,43
3,3	7,93	3,3	7,75	3,3	7,31
3,4	7,81	3,4	7,6	3,4	7,14
3,5	7,61	3,5	7,44	3,5	6,92
3,6	7,41	3,6	7,23	3,6	6,79
3,7	7,17	3,7	6,96	3,7	6,72
3,8	7,02	3,8	6,72	3,8	6,57
3,9	6,79	3,9	6,5	3,9	6,4
4	6,57	4	6,36	4	6,23
4,1	6,46	4,1	6,19	4,1	6,11
4,25	6,32	4,2	5,96	4,2	5,99
4,5	5,33	4,35	5,51	4,3	5,84
4,75	4,36	4,4	5,25	4,4	5,5
5	4,12	4,5	4,71	4,5	5,01
5,5	3,88	4,6	4,43	4,6	4,54
6,05	3,71	4,7	4,21	4,7	4,31
7	3,54	4,8	4,07	4,8	4,11
		4,9	3,94	4,9	4
		5	3,86	5	3,89



$V_1$ [mL]	$pH_1$	$V_2$ [mL]	$pH_2$	$V_3$ [mL]	$pH_3$
		5,5	3,61	5,5	3,66
		6	3,51	6	3,52

**Tab. 7-15:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von b) Spermin.

$V_1$	$pH_1$	$V_2$	$pH_2$
0	9,78	0	9,69
0,1	9,62	0,1	9,62
0,2	9,55	0,2	9,55
0,3	9,45	0,3	9,49
0,4	9,29	0,4	9,26
0,5	9,15	0,5	9,16
0,6	8,86	0,6	9,06
0,7	8,6	0,7	8,8
0,8	8,29	0,8	8,68
0,9	8,14	0,9	8,29
1	7,9	1	8,01
1,1	7,69	1,1	7,89
1,2	7,6	1,2	7,78
1,3	7,53	1,3	7,65
1,4	7,46	1,4	7,55
1,5	7,36	1,5	7,49
1,6	7,32	1,6	7,4
1,7	7,29	1,7	7,3
1,8	7,27	1,8	7,21
1,9	7,25	1,9	7,14
2	7,16	2	7,16
2,1	7,1	2,1	7,13
2,2	7,06	2,2	7,09
2,3	7	2,3	7,04
2,45	7,01	2,4	6,96
2,5	6,95	2,5	6,92
2,6	6,86	2,6	6,85
2,7	6,77	2,7	6,78
2,8	6,7	2,8	6,7
2,9	6,61	2,9	6,6
3	6,55	3	6,57
3,1	6,51	3,1	6,52
3,2	6,42	3,2	6,43
3,3	6,37	3,3	6,36
3,4	6,29	3,4	6,29
3,5	6,21	3,5	6,21
3,6	6,12	3,6	6,11
3,7	6	3,7	6,03
3,8	5,89	3,8	6,35
3,9	5,65	3,9	6,23
4	5,53	4	6,07
4,1	5,48	4,1	5,9
4,2	5,31	4,2	5,68
4,3	4,85	4,3	5,36
4,4	4,52	4,4	4,81

$V_1$	$pH_1$	$V_2$	$pH_2$
4,5	4,24	4,5	4,46
4,6	4,07	4,6	4,32
4,7	4,02	4,7	4,15
4,8	3,95	4,8	4,06
4,9	3,87	4,9	3,97
5	3,81	5	3,91
5,25	3,68	5,25	3,77
5,5	3,59	5,5	3,68
6	3,48	5,75	3,6
7	3,37	6	3,55
		6,5	3,45
		7	3,39

**Tab. 7-16:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von c) Hexaazadocosan **38**.

V <sub>1</sub>	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	pH <sub>2</sub>
0	8,62	0	8,3
0,1	8,48	0,1	8,08
0,2	8,29	0,2	7,87
0,3	8,06	0,3	7,72
0,4	7,84	0,4	7,54
0,5	7,62	0,5	7,38
0,6	7,43	0,6	7,25
0,7	7,27	0,7	7,14
0,8	7,13	0,8	7,03
0,9	7,01	0,9	6,94
1	6,93	1	6,85
1,1	6,83	1,1	6,79
1,2	6,76	1,2	6,71
1,3	6,67	1,3	6,65
1,4	6,59	1,4	6,58
1,5	6,52	1,5	6,5
1,6	6,44	1,6	6,46
1,7	6,38	1,7	6,38
1,8	6,31	1,8	6,33
1,9	6,23	1,9	6,25
2	6,14	2	6,18
2,1	6,08	2,1	6,2
2,2	5,99	2,2	6,12
2,3	5,9	2,3	6,03
2,4	5,8	2,4	5,92
2,5	5,68	2,5	5,81
2,6	5,54	2,6	5,66
2,7	5,41	2,7	5,46
2,8	5,11	2,8	5,32
2,9	4,81	2,9	5,02
3	4,52	3	4,64
3,1	4,27	3,1	4,41
3,2	4,17	3,2	4,27
3,3	4,11	3,3	4,15
3,4	4,01	3,45	4,02
3,5	3,93	3,5	3,99
3,6	3,87	3,75	3,83
3,7	3,8	4	3,73
3,8	3,76	4,25	3,64
3,9	3,72	4,5	3,53
4	3,66	4,75	3,48
4,25	3,58	5	3,43
4,5	3,51	5,5	3,35
4,75	3,45	6	3,29
5	3,41	7	3,17
5,5	3,32	8	3,09
6	3,32	9	3,18

**Tab. 7-17:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von d) linearem PPI 30-2.

V <sub>1</sub>	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	pH <sub>2</sub>
0	9,12	0	9,06
0,1	8,9	0,1	8,71
0,2	8,61	0,2	8,57
0,3	8,43	0,3	8,41
0,4	8,3	0,4	8,22
0,5	8,1	0,5	7,92
0,6	7,84	0,6	7,76
0,7	7,64	0,7	7,53
0,8	7,43	0,8	7,34
0,9	7,29	0,9	7,2
1	7,18	1	7,1
1,1	7,08	1,1	6,98
1,2	6,97	1,2	6,86
1,3	6,92	1,3	6,77
1,4	6,92	1,4	6,75
1,5	6,87	1,5	6,69
1,65	6,72	1,6	6,63
1,7	6,67	1,7	6,52
1,8	6,83	1,8	6,44
1,9	6,79	1,9	6,36
2	6,67	2	6,26
2,1	6,59	2,1	6,15
2,2	6,42	2,2	6,06
2,3	6,32	2,3	5,96
2,4	6,15	2,4	5,84
2,5	6,02	2,5	5,72
2,6	5,94	2,6	5,6
2,7	5,79	2,7	5,56
2,8	5,63	2,8	5,43
2,9	5,48	2,9	5,32
3	5,32	3	5,14
3,1	5,19	3,1	5,05
3,2	5,01	3,2	4,87
3,3	4,83	3,3	4,7
3,4	4,71	3,4	4,55
3,5	4,53	3,5	4,39
3,75	4,25	3,75	4,13
4	4,1	4	3,96
4,5	3,88	4,5	3,76
5	3,66	5	3,63

**Tab. 7-18:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von e) linearem PMPI 32-2.

$V_1$	$pH_1$	$V_2$	$pH_2$
0	9,32	0	9,11
0,1	9,17	0,1	8,99
0,2	9,04	0,2	8,71
0,3	8,82	0,3	8,47
0,4	8,58	0,4	8,19
0,5	8,35	0,5	8,03
0,6	8,11	0,6	7,69
0,7	7,86	0,7	7,54
0,8	7,68	0,8	7,33
0,9	7,44	0,9	7,48
1	7,26	1	7,01
1,1	7,09	1,1	6,9
1,2	6,94	1,2	6,76
1,3	6,84	1,3	6,68
1,4	6,67	1,4	6,57
1,5	6,57	1,5	6,44
1,6	6,45	1,6	6,34
1,7	6,23	1,7	6,36
1,9	6,1	1,8	6,27
2	6	1,9	6,17
2,1	5,85	2	6,08
2,2	5,68	2,1	5,95
2,3	5,58	2,2	5,8
2,4	5,38	2,3	5,65
2,5	5,2	2,4	5,42
2,6	5,05	2,5	5,27
2,7	4,82	2,6	5,1
2,8	4,64	2,7	4,88
2,9	4,47	2,8	4,7
3	4,33	2,9	4,53
3,25	4,06	3	4,39
3,5	3,86	3,25	4,14
3,75	3,73	3,5	3,98
4	3,64	3,75	3,84
4,5	3,48	4	3,76
5	3,35	4,5	3,62
		5	3,51

**Tab. 7-19:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von f) verzweigtem PEI.

V <sub>1</sub> [mL]	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub> [mL]	pH <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> [mL]	pH <sub>3</sub>
0	9,02	0	8,44	0	8,37
0,5	7,85	0,25	7,95	0,1	8,11
0,75	7,27	0,5	7,11	0,2	7,94
1	6,83	0,75	6,65	0,3	7,72
1,3	6,33	1	6,27	0,4	7,54
1,5	6,01	1,25	6,02	0,5	7,31
1,75	5,72	1,5	5,81	0,6	7,1
2,05	5,39	1,8	5,49	0,7	6,93
2,25	5,21	2	5,37	0,8	6,76
2,5	4,97	2,25	5,16	0,9	6,56
2,75	4,75	2,5	4,92	1	6,43
3	4,53	2,75	4,71	1,1	6,3
3,25	4,36	3	4,55	1,2	6,16
3,5	4,18	3,5	4,2	1,3	6,05
3,75	4,05	4	3,95	1,4	5,91
4	3,94	4,5	3,79	1,5	5,79
4,25	3,85	5	3,66	1,6	5,7
4,5	3,76	6	3,49	1,7	5,59
4,75	3,69	7	3,36	1,8	5,51
5	3,63	8	3,26	1,9	5,41
5,25	3,57	10,05	3,14	2	5,32
5,5	3,51			2,1	5,24
6	3,43			2,2	5,18
7	3,32			2,3	5,08
8	3,18			2,4	4,96
9	3,11			2,5	4,88
10	3,06			2,6	4,81
11	3,03			2,8	4,65
				3	4,43
				3,25	3,98
				3,5	3,71
				3,75	3,56
				4	3,45
				4,5	3,3
				5	3,2
				6	3,06
				7	2,97

**Tab. 7-20:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von g) linearem PEI 29-1.

V <sub>1</sub>	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	pH <sub>2</sub>
0	8,1	0	8,53
0,1	7,82	0,1	8,13
0,2	7,51	0,2	7,66
0,3	7,33	0,3	7,44
0,4	7,33	0,4	7,25
0,55	7,1	0,5	7,15
0,7	6,84	0,6	7,17
0,8	6,72	0,7	7,11
0,9	6,81	0,8	7,05
1	6,7	0,95	6,85
1,1	6,64	1	6,81
1,2	6,6	1,1	6,65
1,3	6,5	1,2	6,56
1,55	6,06	1,3	6,34
1,7	5,76	1,4	6,25
1,8	5,45	1,5	6,03
1,9	5,2	1,6	5,88
2	4,78	1,7	5,52
2,1	4,54	1,8	5,34
2,2	4,37	2	4,86
2,3	4,2	2,25	4,38
2,5	3,99	2,5	4,1
2,75	3,84	2,75	3,91
3	3,76	3	3,78
3,5	3,59	3,5	3,61
4	3,46	4,5	3,39
5	3,31	5,5	3,24
6	3,26	6,5	3,18

**Tab. 7-21:** Ergebnisse der potentiometrischen Titration von h) linearem PMEI 31-1.

V <sub>1</sub> [mL]	pH <sub>1</sub>	V <sub>2</sub> [mL]	pH <sub>2</sub>	V <sub>3</sub> [mL]	pH <sub>3</sub>
0	7,76	0	7,7	0	7,46
0,25	7,27	0,1	7,51	0,1	7,27
0,5	6,84	0,2	7,3	0,2	7,11
0,75	6,46	0,35	7,04	0,3	7
1	6,04	0,4	6,95	0,4	6,86
1,25	5,57	0,5	6,81	0,5	6,76
1,5	4,94	0,6	6,72	0,6	6,62
1,75	4,5	0,7	6,54	0,75	6,49
2	4,19	0,8	6,41	0,8	6,43
2,25	4	0,9	6,19	0,9	6,3
2,5	3,85	1	5,98	1	6,04
2,75	3,73	1,1	5,83	1,1	6
3	3,65	1,2	5,57	1,2	5,75
3,5	3,51	1,3	5,38	1,3	5,46
4	3,42	1,4	5,15	1,4	5,23
4,5	3,33	1,55	4,81	1,55	5
5	3,27	1,6	4,63	1,7	4,53
		1,7	4,46	1,8	4,4
		1,8	4,31	1,9	4,27
		1,9	4,18	2	4,15
		2	4,08	2,25	3,98
		2,25	3,87	2,5	3,84
		2,5	3,73	3	3,64
		3	3,54	4	3,41
		4	3,32	5	3,27



## 8. Anhang

### 8.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach KELEN-TÜDÖS

Für die Herleitung für die Bestimmung nach KELEN-TÜDÖS geht man von der differentiellen Copolymerisationsgleichung aus (Gl. 8-1).

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1 + r_1 \cdot m_1 / m_2}{r_2 + m_1 / m_2} \quad \text{Gl. 8-1}$$

$m_1/m_2$  entspricht dem Molverhältnis in der Monomermischung und  $dm_1/dm_2$  dem Molverhältnis im Copolymer. Die Linearisierung der differentiellen Copolymerisationsgleichung nach KELEN-TÜDÖS ergibt folgende Formel [82]:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{Gl. 8-2}$$

mit  $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$  und  $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$

wobei gilt:  $G = \frac{m_1 / m_2}{dm_1 / dm_2} \cdot \left( \frac{dm_1}{dm_2} - 1 \right)$  und  $F = \frac{(m_1 / m_2)^2}{dm_1 / dm_2}$

Durch die Einführung des Parameters  $\alpha$  wird die gleichmäßige Verteilung der Messpunkte zwischen 0 und 1 ermöglicht:

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad \text{Gl. 8-3}$$

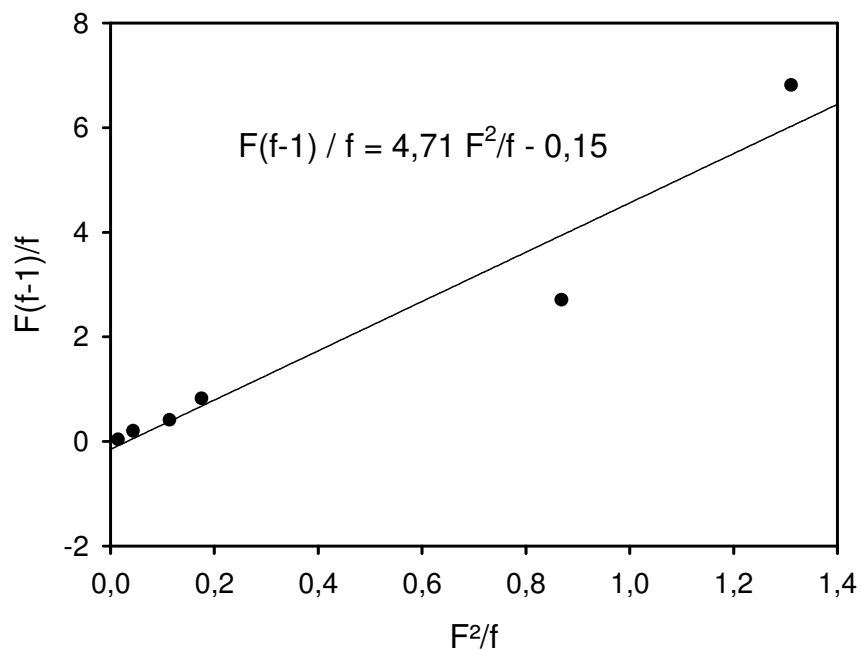
mit:  $F_{\min}$  = Minimalwert und  $F_{\max}$  = Maximalwert von F

Für die Auswertung trägt man  $\eta$  gegen  $\xi$  auf, wobei eine Gerade resultiert. Die  $r$ -Parameter ergeben sich aus:

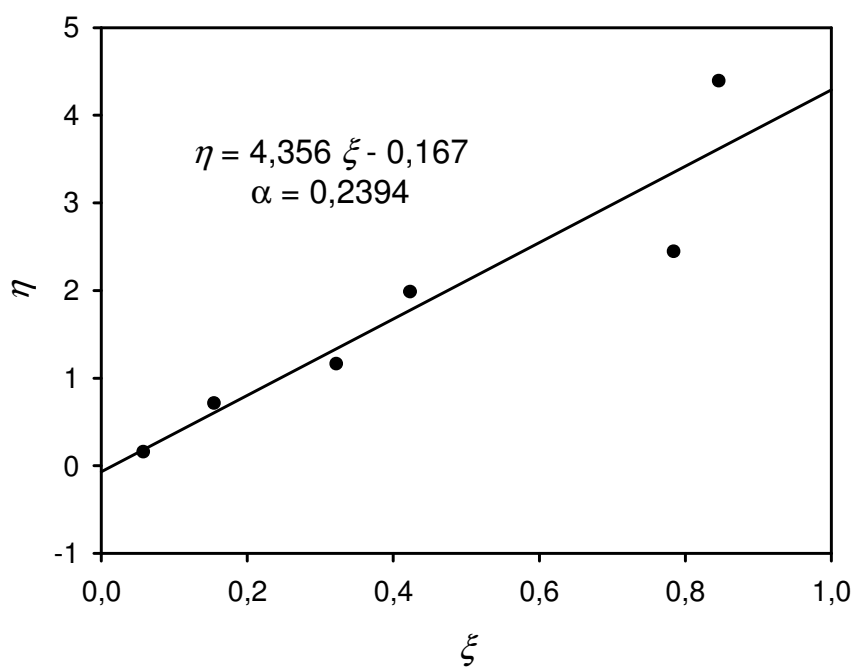
$$r_1 = \xi(1) \quad \text{und} \quad r_2 = -\xi(0) \cdot \alpha$$

## 8.2 Copolymerisationsdiagramme

### 8.2.1 Das Comonomerenpaar TSEA 11/ VP 5

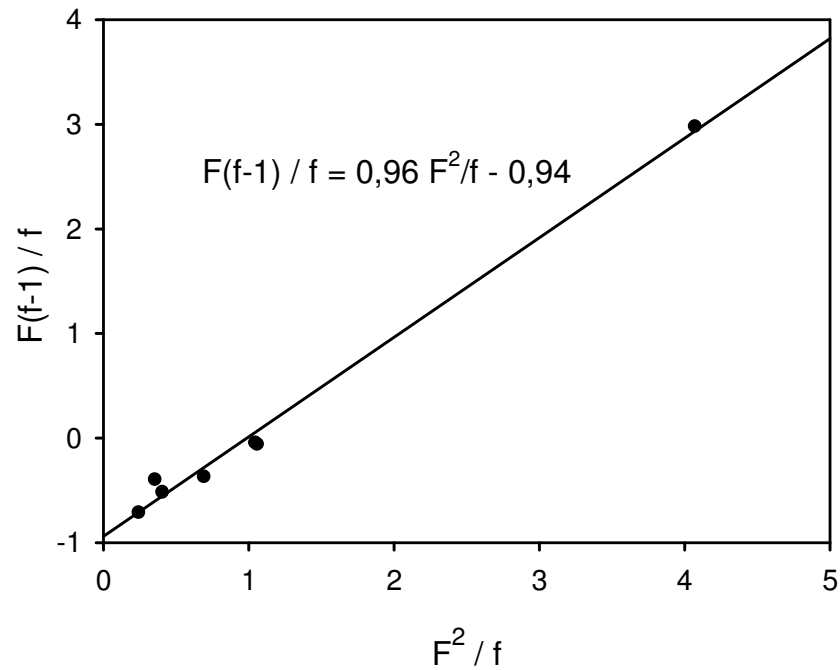


**Abb. 8-1:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach FINEMAN-ROSS.

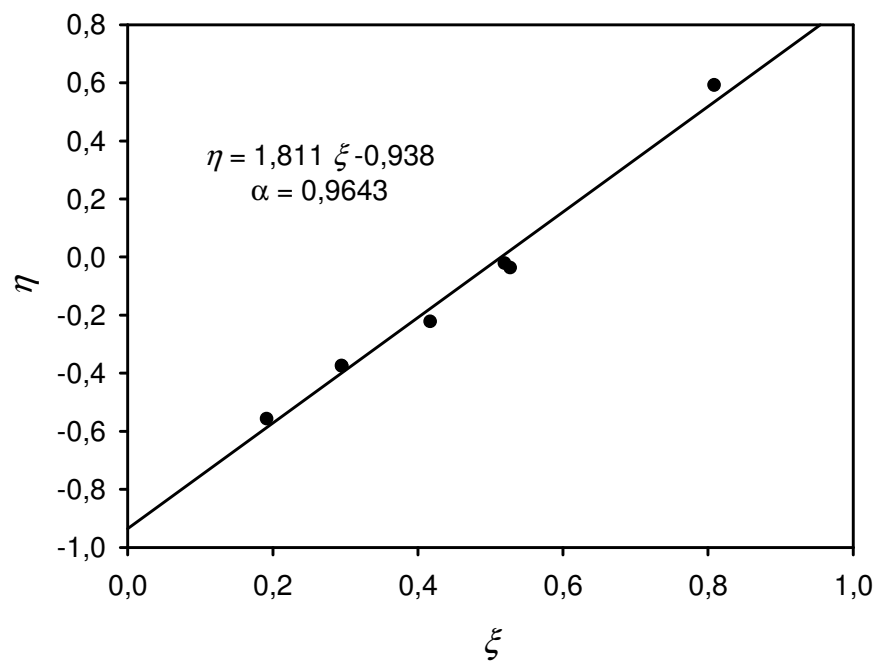


**Abb. 8-2:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach KELEN-TÜDÖS.

### 8.2.2 Das Comonomerenpaar TSEA 11/ DMAEMA 7

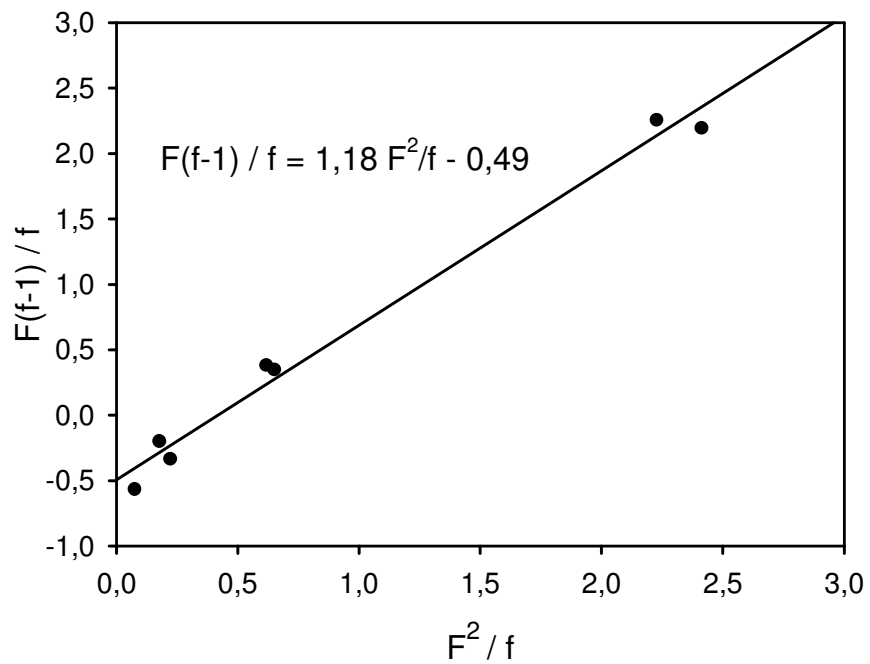


**Abb. 8-3:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach FINEMAN-ROSS.

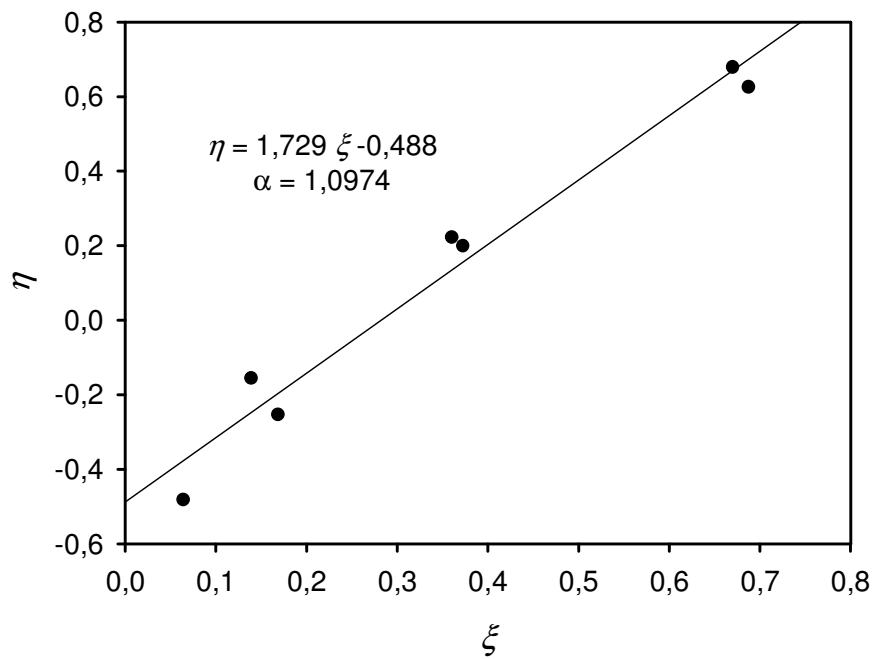


**Abb. 8-4:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach KELEN-TÜDÖS.

### 8.2.3 Das Comonomerenpaar DMAEMA 7/DMAA 6

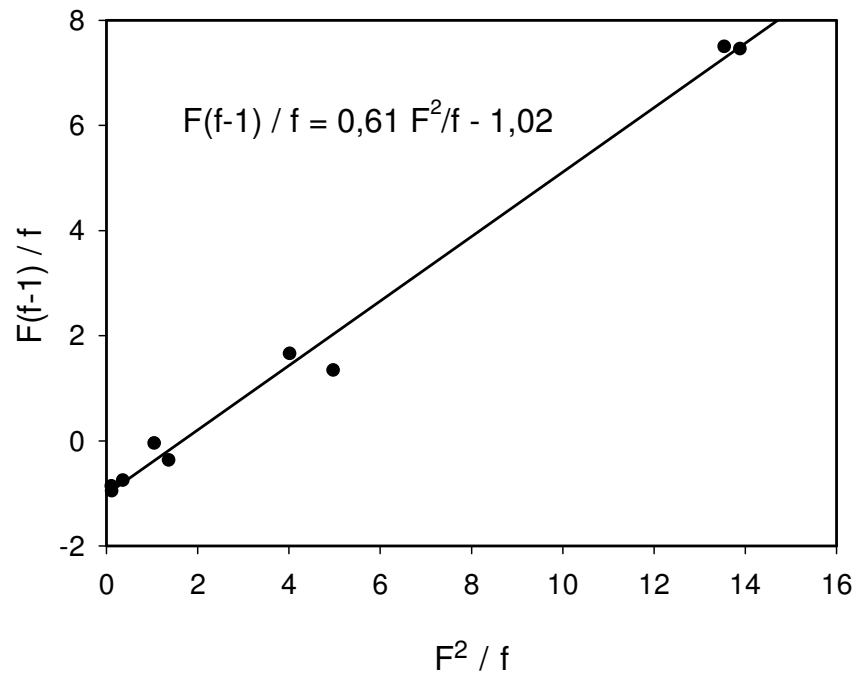


**Abb. 8-5:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach FINEMAN-ROSS.

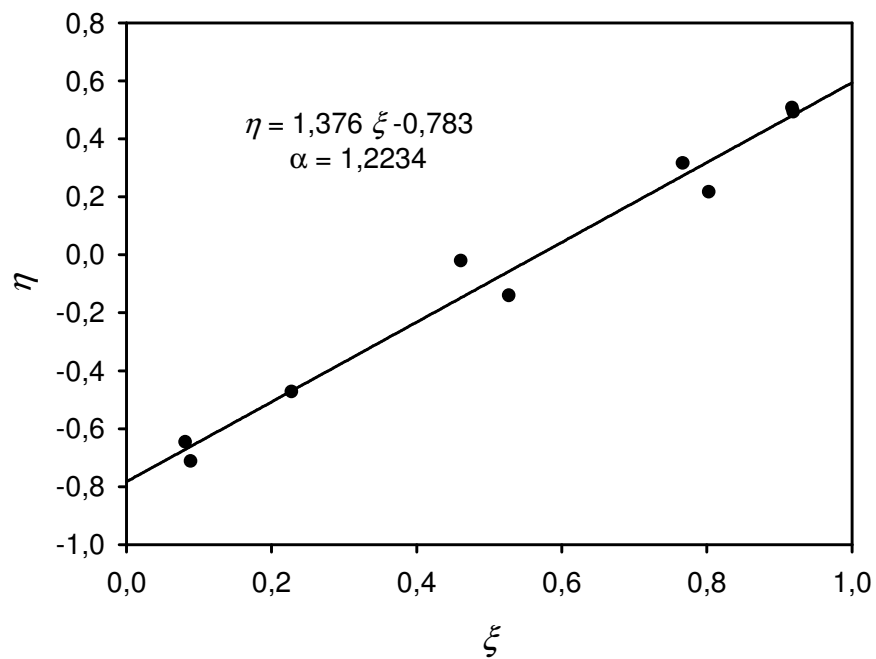


**Abb. 8-6:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach KELEN-TÜDÖS.

### 8.2.4 Das Comonomerenpaar TSEA 11/ DMAA 6



**Abb. 8-7:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach FINEMAN-ROSS.



**Abb. 8-8:** Grafische Bestimmung von  $r_1$  und  $r_2$  nach KELEN-TÜDÖS.

### 8.3 Gleichungssystem zur Bestimmung der Zusammensetzung der Terpolymere PHEAA-*co*-PDMAEMA-*co*-PDMAA 25

Berechnung des Anteils DMAEMA 7 im Terpolymer:

$$[DMAEMA] = \frac{\text{Integral } [4,50 - 4,00 \text{ ppm}]}{2} \quad \text{Gl. 8-4}$$

Berechnung des Anteils HEAA 9 im Terpolymer:

$$[HEAA] = \frac{\text{Integral } [3,99 - 3,55 \text{ ppm}]}{2} \quad \text{Gl. 8-5}$$

Berechnung des Anteils DMAA 6 im Terpolymer 25:

$$[DMAA] = \frac{\text{Integral } [3,54 - 0 \text{ ppm}] - 13 \cdot [DMAEMA] - 5 \cdot [HEAA]}{9} \quad \text{Gl. 8-6}$$

### 8.4 Tabelle zu den $pK^{app}$ -Werten der Polyamine

**Tab. 8-1:**  $pK^{app}$ -Werte der Polyamine berechnet mit Hilfe der ermittelten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte (vgl. Kap. 5.2, Tab. 5-1) und der Gl. 5-20 (Kap. 5.2) für verschiedene pH-Werte.

pH	verzw. PEI (0,001)	verzw. PEI (0,01) <sup>a</sup>	verzw. PEI (0,05) <sup>a</sup>	PEI <u>29-1</u>	PMEI <u>31-1</u>	Spermin <u>33</u>	HAD <u>38</u>	PPI <u>30-2</u>	PMPI <u>32-2</u>
3,0	4,81 (1,5 %) <sup>b</sup>	3,66 (18 %)	3,30 (33 %)	3,70 (17 %)	3,27 (35 %)	5,05 (0,9 %)	3,89 (12 %)	4,03 (8,5 %)	3,70 (17 %)
4,0	4,95 (10 %)	4,31 (33 %)	4,10 (45 %)	4,32 (33 %)	3,94 (54 %)	5,51 (2,9 %)	4,52 (23 %)	4,64 (19 %)	4,39 (29 %)
5,0	5,10 (44 %)	4,96 (52 %)	4,89 (56 %)	4,93 (54 %)	4,61 (71 %)	5,98 (9,4 %)	5,16 (41 %)	5,26 (36 %)	5,08 (45 %)
5,5	5,18 (68 %)	5,28 (62 %)	5,29 (62 %)	5,24 (64 %)	4,95 (78 %)	6,22 (16 %)	5,47 (52 %)	5,56 (46 %)	5,43 (54 %)
6,0	5,25 (85 %)	5,61 (71 %)	5,69 (67 %)	5,55 (74 %)	5,28 (84 %)	6,45 (26 %)	5,79 (62 %)	5,87 (58 %)	5,77 (63 %)
6,5	5,33 (94 %)	5,93 (79 %)	6,08 (72 %)	5,86 (81 %)	5,62 (88 %)	6,68 (38 %)	6,11 (71 %)	6,18 (68 %)	6,12 (71 %)
7,0	5,40 (98 %)	6,25 (85 %)	6,48 (77 %)	6,17 (87 %)	5,95 (92 %)	6,91 (55 %)	6,43 (79 %)	6,48 (77 %)	6,46 (78 %)
7,5	5,48 (99 %)	6,58 (89 %)	6,88 (81 %)	6,47 (91 %)	6,29 (94 %)	7,15 (69 %)	6,74 (85 %)	6,79 (84 %)	6,81 (83 %)
8,0	5,55 (99 %)	6,90 (93 %)	7,28 (84 %)	6,78 (94 %)	6,62 (96 %)	7,38 (81 %)	7,06 (90 %)	7,09 (89 %)	7,16 (88 %)
9,0	5,70 (100 %)	7,55 (97 %)	8,07 (90 %)	7,40 (98 %)	7,30 (98 %)	7,84 (94 %)	7,70 (95 %)	7,71 (95 %)	7,85 (93 %)
10,0	5,85 (100 %)	8,20 (98 %)	8,87 (93 %)	8,01 (99 %)	7,97 (99 %)	8,31 (98 %)	8,33 (98 %)	8,32 (98 %)	8,54 (97 %)

a) Berechnet mittels der in der Literatur [145] angegebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte ( $[P]_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ :  $\alpha = 0,352 \pm 0,030$ ,  $\beta = -1,718 \pm 0,146$ ;  $[P]_0 = 0,05 \text{ mol/L}$ :  $\alpha = 0,205 \pm 0,037$ ,  $\beta = -0,915 \pm 0,020$ ).

b) Die Prozentzahl in Klammern gibt den Anteil nicht protonierter Stickstoffatome im Polymer beim entsprechenden pH-Wert an.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] A. Peytcheva; M. Antonietti. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3484-3488.
- [2] G. Schechner. *Über die festkörperchemischen Eigenschaften biomineralisierter Kieselsäuren und über die biomimetische Synthese mesostrukturierter Alkylsaccharid-Kieselsäure-Komposite*, Dissertation, Universität Hannover, 2000
- [3] R. Tacke. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197-3200.
- [4] B. E. Volcani. In *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*; T. L. Simpson; B. E. Volcani, Eds.: New York, Heidelberg, Berlin, 1981; pp 157-200.
- [5] E. Bäuerlein. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 636-664.
- [6] R. Hansen; R. Bahlo. *Institut für Ostseeforschung, Warnemünde.*
- [7] N. Kröger; R. Deutzmann; M. Sumper. *Science* **1999**, *286*, 1129-1132.
- [8] C. Gröger; K. Lutz; S. Lorenz; M. Sumper; E. Brunner. *Poster Mainz, Mai.2004.*
- [9] C. C. Perry; T. Keeling-Tucker. *J. Biol. Inorg. Chem* **2000**, *5*, 537-550.
- [10] R. E. Hecky; K. Mopper; P. Kilham; E. T. Degens. *Mar. Biol.* **1973**, *19*, 323-331.
- [11] T. L. Simpson; B. E. Volcani. In *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*; T. L. Simpson; B. E. Volcani, Eds.; Springer Verlag: New York, Heidelberg, Berlin, 1981; pp 3-12.
- [12] N. Kröger; M. Sumper. In *Biomineralization: From Biology to Biotechnology and Medical Application*; E. Baeuerlein, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 152-170.
- [13] N. Kröger; R. Deutzmann; M. Sumper. *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 26066-26070.
- [14] M. Sumper; N. Kröger. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059-2065.
- [15] N. Poulsen; M. Sumper; N. Kröger. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 12075-12080.
- [16] M. Sumper. *Vortrag im Ortsverband Braunschweig der GDCh 07.06.2004.*
- [17] N. Kröger; S. Lorenz; E. Brunner; M. Sumper. *Science* **2002**, *298*, 584-586.
- [18] N. Kröger; R. Deutzmann; C. Bergsdorf; M. Sumper. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2000**, *97*, 14133-14138.
- [19] M. Sumper. *Science* **2002**, *295*, 2430-2433.
- [20] E.-G. Vrieling; T. P. M. Beelen; R. A. van Santen; W. W. C. Gieskes. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1613-1616.
- [21] R. Gordon; R. W. Drum. *Int. Rev. Cytol.* **1994**, *150*, 243-372.
- [22] C. Sanchez; G. J. de A. A. Soler-Illia; F. Ribot; T. Lalot; C. R. Mayer; V. Cabuil. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061-3083.
- [23] G. J. de A. A. Soler-Illia; C. Sanchez; B. Lebeau; J. Patarin. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- [24] D. Volkmer. *Chem. unserer Zeit* **1999**, *33*, 6-19.
- [25] Holleman; Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage ed.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1995.
- [26] H. A. Lowenstam; S. Weiner. *On biomineralization*; Oxford University Press: New York, 1989.
- [27] M. Epple. *Biomaterialien und Biomineralisation: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure*; Teubner: Wiesbaden, 2003.



- [28] B. B. Gerritsen. *Proteinspotlight* **2004**, 1-4.
- [29] M. Hildebrand. In *Biomineralization: From Biology to Biotechnology and Medical Application*; E. Baeuerlein, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 171-188.
- [30] T. Coradin; P. J. Lopez. *ChemBioChem* **2003**, 4, 251-259.
- [31] H. Fischer; I. Robl; M. Sumper; N. Kröger. *J. Phycol.* **1999**, 35, 113-120.
- [32] N. Kröger; R. Wetherbee. *Protist* **2000**, 151, 263-273.
- [33] S. Wenzl; R. Deutzmann; R. Hett; E. Hochmuth; M. Sumper. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5933-5936.
- [34] N. Poulsen; N. Kröger. *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 42993-42999.
- [35] M. Sumper. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2301-2304.
- [36] M. Sumper; S. Lorenz; E. Brunner. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5350-5353.
- [37] K. Shimizu; J. N. Cha; G. D. Stucky; D. E. Morse. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1998**, 95, 6234-6238.
- [38] K. Shimizu; D. E. Morse. In *Biomineralization: From Biology to Biotechnology and Medical Application*; E. Baeuerlein, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 207-220.
- [39] Y. Zhou; K. Shimizu; J. N. Cha; G. D. Stucky; D. E. Morse. *Angew. Chem.* **1999**, 38, 780-782.
- [40] J. N. Cha; K. Shimizu; Y. Zhou; S. C. Christiansen; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; D. E. Morse. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, 96, 361-365.
- [41] J. N. Cha; K. Shimizu; Y. Zhou; S. C. Christiansen; B. F. Chmelka; T. J. Deming; G. D. Stucky; D. E. Morse. *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **2000**, 599, 239-248.
- [42] D. E. Morse. *TIBTECH* **1999**, 17, 230-232.
- [43] R. K. Iler. *The Chemistry of Silica*; Wiley & Sons: New York, 1979.
- [44] J. Y. Ying; C. P. Mehnert; M. S. Wong. *Angew. Chem.* **1999**, 38, 58-82.
- [45] U. Beginn. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1391-1394.
- [46] P. Behrens. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 127-132.
- [47] C. Kühn. *Strukturdirigierte Synthese von Zincophosphaten*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2000
- [48] O. Oellrich. *Amphiphile Azobenzole als strukturdirigierende Agentien in der Synthes von mesostrukturiertem SiO<sub>2</sub>*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2000
- [49] C. G. Göltner; M. Antonietti. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431-436.
- [50] C. G. Göltner; S. Henke; M. Weißenberger; M. Antonietti. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 633-636.
- [51] C. G. Göltner. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3347-3349.
- [52] P. Mukerjee; K. J. Mysels. *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (US)* **1971**, 36, 1-21.
- [53] P. Munk. *NATO ASJ Series E* **1996**, 327, 367-381.
- [54] D. Belton; G. Paine; S. V. Patwardhan; C. C. Perry. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2231-2241.
- [55] T. Coradin; O. Durupthy; J. Livage. *Langmuir* **2002**, 18, 2331-2336.
- [56] F. Rodriguez; D. D. Glawe; R. R. Naik; K. P. Hallinan; M. O. Stone. *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **2004**, EXS-1.
- [57] R. R. Naik; P. W. Whitlock; F. Rodriguez; D. D. Glawe; R. R. Naik; K. P. Hallinan; M. O. Stone. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 261-265.
- [58] S. V. Patwardhan; S. J. Clarson. *Silicon Chemistry* **2002**, 1, 207-214.
- [59] J. N. Cha; G. D. Stucky; D. E. Morse; T. J. Deming. *Nature* **2000**, 403, 289-292.

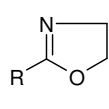
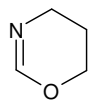
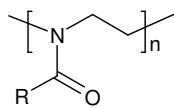
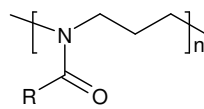
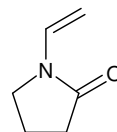
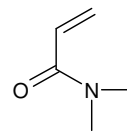
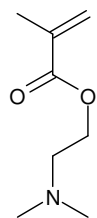
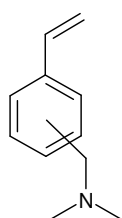
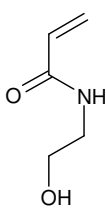
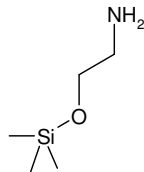
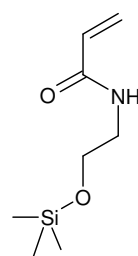
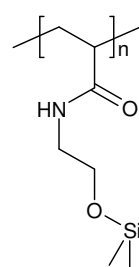
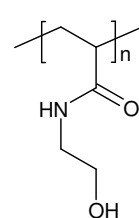
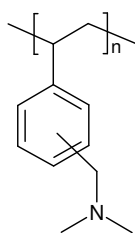
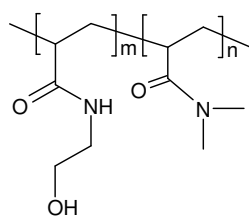
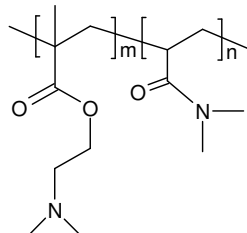
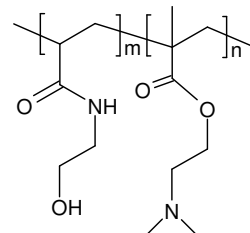
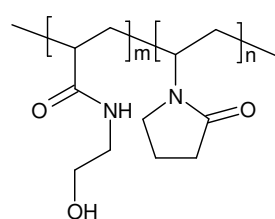
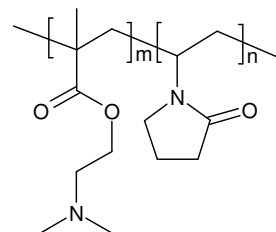
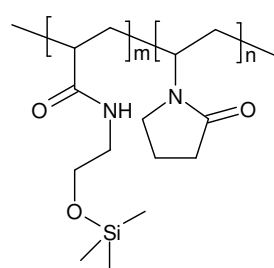
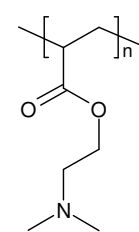
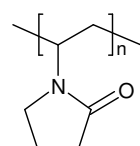
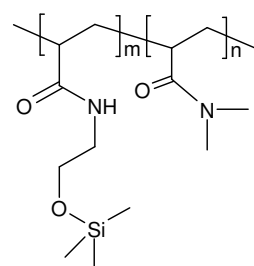
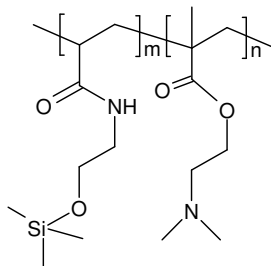
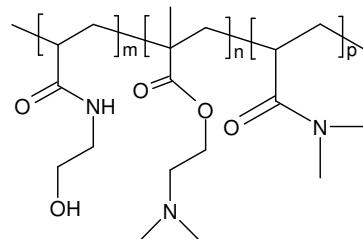
- [60] S. V. Patwardhan; N. Mukherjee; M. Steinitz-Kannan; S. J. Clarson. *Chem. Comm.* **2003**, 1122-1123.
- [61] S. V. Patwardhan; N. Mukherjee; S. J. Clarson. *J. Inorg. and Organom. Polymers* **2001**, *11*, 193-198.
- [62] K. M. Hawkins; S. S.-S. Wang; D. M. Ford; D. F. Shantz. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9112-9119.
- [63] S. V. Patwardhan; S. J. Clarson. *J. Inorg. and Organom. Polymers* **2002**, *12*, 109-115.
- [64] L. L. Brott; R. R. Naik; D. J. Pikas; S. M. Kirkpatrick; D. W. Tomlin; P. W. Whitlock; S. J. Clarson; M. O. Stone. *Nature* **2001**, *413*, 291-293.
- [65] M. R. Knecht; D. W. Wright. *Chem. Comm.* **2003**, 3038-3039.
- [66] R. R. Naik; P. W. Whitlock; F. Rodriguez; L. L. Brott; D. D. Glawe; S. J. Clarson; M. O. Stone. *Chem. Comm.* **2003**, 238-239.
- [67] H. Menzel; S. Horstmann; P. Behrens; P. Bärnreuther; I. Krueger; M. Jahns. *Chem. Comm.* **2003**, 2994-2995.
- [68] S. V. Patwardhan; N. Mukherjee; S. J. Clarson. *J. Inorg. and Organom. Polymers* **2002**, *11*, 117-121.
- [69] E. Brunner; K. Lutz; M. Sumper. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 854-857.
- [70] S. V. Patwardhan; N. Mukherjee; S. J. Clarson. *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 47-55.
- [71] S. V. Patwardhan; S. J. Clarson. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 367-371.
- [72] R. R. Naik; L. L. Brott; S. J. Clarson; M. O. Stone. *J. Nanosci. Nanotech.* **2002**, *2*, 95-100.
- [73] T. Mizutani; H. Nagase; N. Fujiwara; H. Ogoshi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2017-2022.
- [74] S. V. Patwardhan; S. J. Clarson. *J. Inorg. and Organom. Polymers* **2003**, *13*, 49-53.
- [75] S. Mann. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3532-3548.
- [76] F. Noll; M. Sumper; N. Hampp. *Nano Letters* **2002**, *2*, 91-95.
- [77] D. J. Kim; K.-B. Lee; Y. S. Chi; W.-J. Kim; H.-j. Paik; I. S. Choi. *Langmuir* **2004**, *20*, 7904-7906.
- [78] R. Wetherbee; S. Crawford; P. Mulvaney. In *Biomineralization: From Biology to Biotechnology and Medical Application*; E. Baeuerlein, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 189-206.
- [79] D. Volkmer; S. Tugulu; M. Fricke; T. Nielsen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 58-61.
- [80] M. D. Lechner; K. Gehrke; E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*; Birkhäuser Verlag: Basel, 1993.
- [81] J. M. G. Cowie. *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*; Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH: Braunschweig/ Wiesbaden, 1997.
- [82] T. Kelen; F. Tüdös; B. Turcsány; J. P. Kennedy. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. Ed.* **1977**, *15*, 3047.
- [83] B. Vollmert. *Band I: Strukturprinzipien Polymersynthesen I [Polymerisation]*; E. Vollmert-Verlag: Karlsruhe, 1988; Vol. Band I.
- [84] S. Kobayashi. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 751-823.
- [85] S. Kobayashi; T. Saegusa. *Cyclic 1,3-Oxaza Compounds*; Elsevier Applied Science Publishers: London and New York, 1984; Vol. 2.
- [86] D. A. Tomalia; D. P. Sheetz. *J. Polym. Sci. Part A* **1966**, *4*, 2253-2265.
- [87] T. Saegusa; S. Kobayashi; A. Yamada. *Macromolecules* **1975**, *8*, 390-396.
- [88] S. Kobayashi; T. Saegusa. *Macromol. Chem. Suppl.* **1985**, *12*, 11-24.

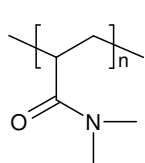
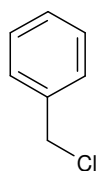
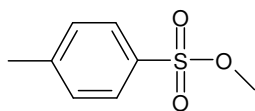
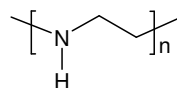
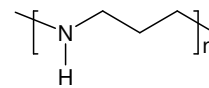
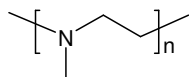
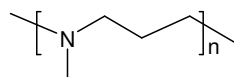
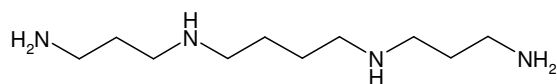
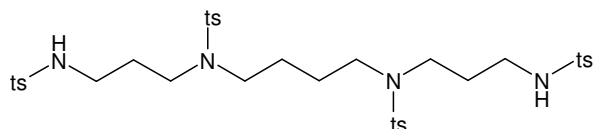
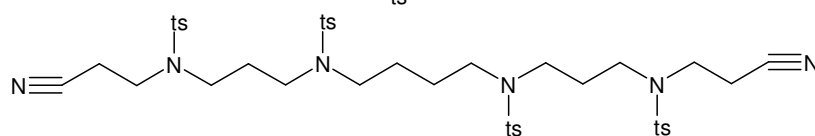
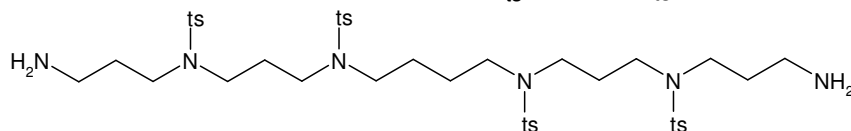
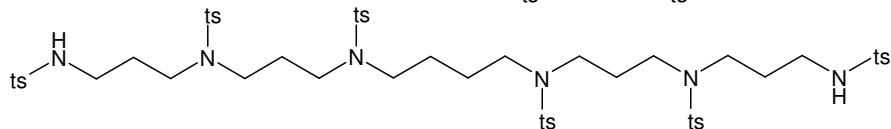
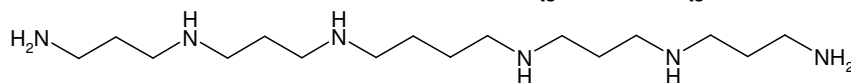
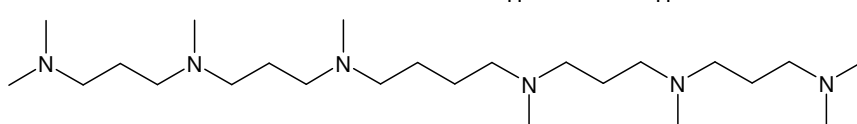
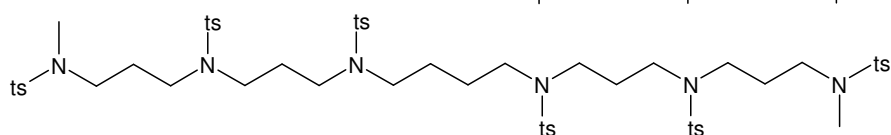
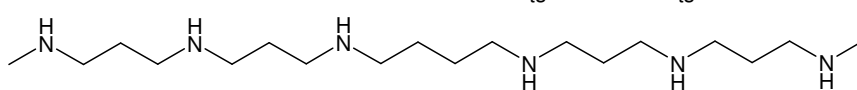
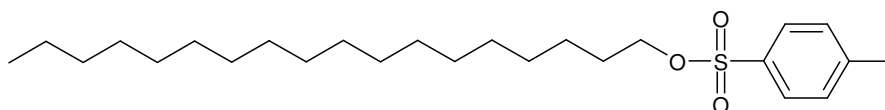
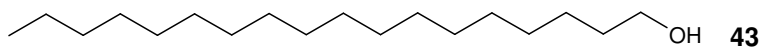
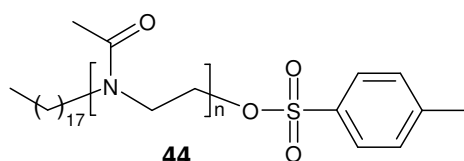
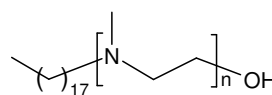
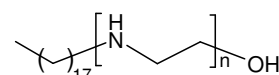
- [89] G. Volet; V. Chanthavong; V. Wintgens; C. Amiel. *Macromolecules* **2005**, 38, 5190-5197.
- [90] T. Saegusa; A. Yamada; H. Taoda; K. Kobayashi. *Macromolecules* **1978**, 11, 435-436.
- [91] R. Tanaka; M. Koike; T. Tsutsui; T. Tanaka. *J. Polym. Sci.: Polymer Letters Ed.* **1978**, 16, 13-19.
- [92] T. Saegusa; Y. Nagura; S. Kobayashi. *Macromolecules* **1973**, 6, 495-498.
- [93] T. Saegusa; S. Kobayashi; Y. Nagura. *Macromolecules* **1974**, 7, 713-716.
- [94] G. David; V. Alupe; B. C. Simionescu. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1353-1358.
- [95] R. Jordan; N. West; A. Ulman; Y.-M. Chou; O. Nuyken. *Macromolecules* **2001**, 34, 1606-1611.
- [96] P. Persighi; R. Jordan; O. Nuyken. *Macromolecules* **2000**, 33, 6977-6981.
- [97] R. Jordan; A. Ulman. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 243-247.
- [98] G. Volet; C. Amiel; L. Auvray. *Macromolecules* **2003**, 36, 3327-3336.
- [99] R. Hoogenboom; M. W. M. Fijten; U. S. Schubert. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* **2004**, 42, 1830-1840.
- [100] J. Kahovec; M. Jelinková; V. Janout. *Polymer Bulletin* **1986**, 15, 485-490.
- [101] V. Percec; S. C. Guhaniyogi; J. P. Kennedy; B. Ivan. *Polymer Bulletin* **1982**, 8, 25-32.
- [102] B. Brissault; C. Guis; H. Cheradame. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 219-228.
- [103] R. Kröger. *Polymere mit lichtgesteuerter Wasserlöslichkeit*, Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [104] J. Rudloff; M. Antonietti; H. Cölfen; J. Petrula; K. Kalzaynski; S. Penczek. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 627-635.
- [105] J. Rudloff. *Doppelhydrophile Blockcopolymere: Synthese und Einsatz in der biomimetischen Morphosynthese von CaCO<sub>3</sub>*, Dissertation, Universität Potsdam, 2001
- [106] A. Onoda; Y. Yamada; T.-a. Okamura; M. Doi; H. Yamamoto; N. Ueyama. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1052-1059.
- [107] T. Matsui; T. Kondo; Y. Nishita; S. Itadani; S. Nakatani; N. Omawari; M. Sakai; S. Nakazawa; A. Ogata; H. Mori; K. Terai; W. Kamoshima; H. Ohno; T. Obata; H. Nakai; M. Toda. *Bioorg. & Med. Chem.* **2002**, 10, 3757-3786.
- [108] T. Matsui; T. Kondo; Y. Nishita; S. Itadani; H. Tsuruta; S. Fujita; N. Omawari; M. Sakai; S. Nakazawa; A. Ogata; H. Mori; W. Kamoshima; K. Terai; H. Ohno; T. Obata; H. Nakai; M. Toda. *Bioorg. & Med. Chem.* **2002**, 10, 3787-3805.
- [109] K. Kaluzynski; J. Pretula; G. Lapienis; M. Basko; Z. Bartczak; A. Dworak; S. Penczek. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 955-963.
- [110] K. Deboudt; M. Delporte; C. Loucheux. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 279-290.
- [111] J. Brandrup; E. H. Immergut. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.
- [112] N. Griep-Raming. *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [113] Y. Ito; Y. Inubushi; M. Zenbayashi; S. Tomita; T. Saegusa. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4447-4448.
- [114] H. Wenker. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2152-2153.
- [115] U. Schöllkopf; R. Jentsch. *Angew. Chem.* **1973**, 85, 355-357.
- [116] U. Schöllkopf; R. Jentsch; K. Madawinata; R. Harms. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 2105-2121.
- [117] K. Bartel; W. P. Fehlhammer. *Angew. Chem.* **1974**, 86, 588-589.
- [118] H. S. Witte, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996-1009.

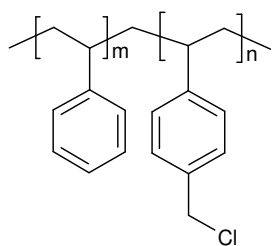
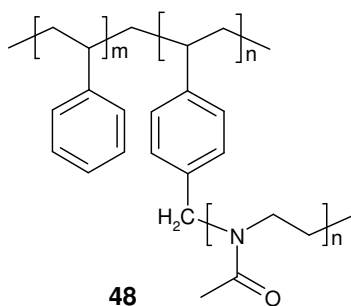
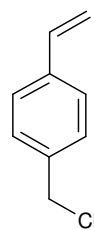
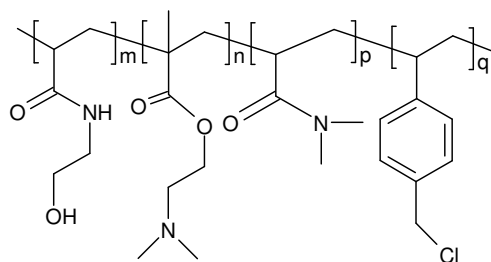
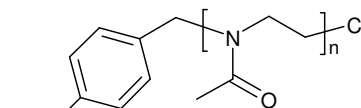
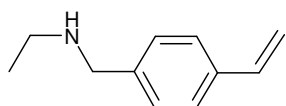
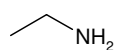
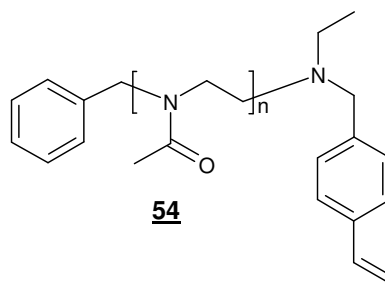
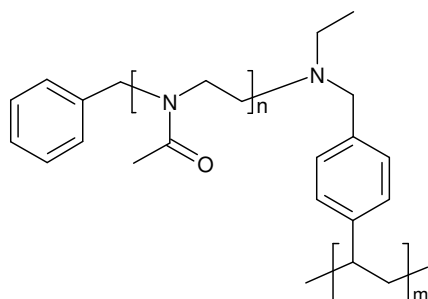
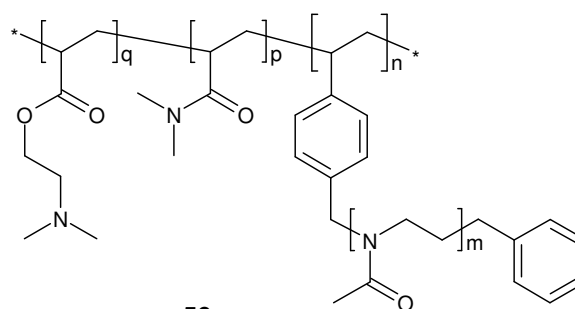
- [119] T. Saegusa; H. Ikeda; H. Fujii. *Polymer Journal* **1972**, 3, 35-39.
- [120] P. Deslongchamps; U. O. Cherian; R. J. Taillefer. *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 3262-3271.
- [121] J. Lee; K. Lee; H. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 115-116.
- [122] W. Seeliger; E. Aufderhaar; W. Diepers; R. Feinauer; R. Nehring; W. Thier; H. Hellmann. *Angew. Chem.* **1966**, 78, 913-927.
- [123] N. B. Cech; C. G. Enke. *Mass Spectrometry Reviews* **2001**, 20, 362-387.
- [124] V. A. Bershtein; V. M. Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*; Ellis Horwood: New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1994.
- [125] U. Papke. *Persönliche Mitteilung*.
- [126] T. Hashida; K. Tashiro; Y. Inaki. *J. Polym. Sci. B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2937-2948.
- [127] H. G. O. Becker; W. Berger; G. Domschke. *Organikum*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [128] I. Krueger. *Biomimetische Bildung von Siliciumdioxid an organisch-anorganischen Grenzflächen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2003
- [129] R. J. Bergeron; A. H. Neims; J. S. McManis; T. R. Hawthorne; J. R. T. Vinson; R. Bortell; M. J. Ingeno. *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1183-1190.
- [130] B. Dietrich; M. W. Hosseini; J.-M. Lehn; R. B. Sessions. *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1262-1277.
- [131] P. Bärnreuther. *Biomimetische Synthese von Siliciumdioxid mit Alkylsacchariden*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2001
- [132] V. Coessens; J. Pyun; P. J. Miller; S. G. Gaynor; K. Matyjaszewski. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 103-109.
- [133] D. M. Doerffler; T. E. Patten. *Macromolecules* **2000**, 33, 8911-8914.
- [134] R. B. Grubbs; C. J. Hawker; J. Dao; J. M. J. Fréchet. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 261-264.
- [135] M. Leimenstoll. *Maßgeschneiderte amphiphile Polymere für die Synthese mesostrukturierter Materialien*, Dissertation, Universität Hannover, 2005
- [136] S. Liu; A. Sen. *Polym. Prepr.* **2000**, 41 (2), 1563-1564.
- [137] K. Matyjaszewski; S. G. Gaynor. *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1997**, 77, 210-211.
- [138] Y. Nakagawa; P. Miller; C. Pacis; K. Matyjaszewski. *Polym. Prepr.* **1997**, 38 (1), 701-702.
- [139] H.-j. Paik; S. G. Gaynor; K. Matyjaszewski. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 47-52.
- [140] R. C. Schulz; E. Schwarzenbach. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, 13/14, 495-505.
- [141] J. Selb; Y. Gallot. *Copolymers with Polyvinylpyridinium Blocks or Grafts: Synthesis and Properties in Solution*; Pergamon: Oxford, 1980; Vol. 3.
- [142] M. Wintermantel; M. Gerle; K. Fischer; M. Schmidt; I. Wataoka; H. Urakawa; K. Kafiwaru; Y. Tsukahara. *Macromolecules* **1996**, 29, 978-983.
- [143] C. J. Hawker; A. W. Bosman; E. Harth. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661-3688.
- [144] P. van de Wetering; N. J. Zuidam; M. J. van Steenbergen; O. A. G. J. van der Houwen; W. J. M. Underberg; W. E. Hennink. *Macromolecules* **1998**, 31, 8063-8068.
- [145] J. Suh; H.-j. Paik; B. K. Hwang. *Bioorg. Chem.* **1994**, 22, 318-327.
- [146] M. Borkovec; G. J. M. Koper. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6038-6045.
- [147] G. J. M. Koper; M. H. P. van Genderen; C. Elissen-Román; M. W. P. L. Baars; E. W. Meijer; M. Borkovec. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6512-6521.

- [148] G. J. M. Koper; R. C. van Duijvenbode; D. D. P. W. Stam; U. Steuerle; M. Borkovec. *Macromolecules* **2003**, 36, 2500-2507.
- [149] R. C. van Duijvenbode; M. Borkovec; G. J. M. Koper. *Polymer* **1998**, 39, 2657-2664.
- [150] R. C. van Duijvenbode; A. Rajanayagam; G. J. M. Koper; M. Borkovec; W. Paulus; U. Steuerle; L. Häußling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 5649-5652.
- [151] R. G. Smits; G. J. M. Koper; M. Mandel. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5745-5751.
- [152] P. C. Griffiths; A. Paul; P. Stilbs; E. Petterson. *Macromolecules* **2005**, 38, 3539-3542.
- [153] W. L. F. Armarego; D. D. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2000.
- [154] W. Devenport; L. Michalak; E. Malmström; M. Mate; B. Kurdi; C. J. Hawker; G. G. Barclay; R. Sinta. *Macromolecules* **1997**, 30, 1929-1934.

## 10. Molekülverzeichnis

**1****2****3****4****5****6****1b:** R = Me**2a:** R = H**3f:** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**4a:** R = H**7****8****9****10****11****12****13****14****15****16****17****18****19****20****21****22****23****24****25**

**26****27****28****29****30****31****32****33****34****35****36****37****38****39****40****41****42****43****44****45****46**

**47****48****49****50****51****52****53****54****55****56**



# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Sandra Horstmann  
Geburtsdatum/ -ort: 03.06.1971/ Oldenburg  
Familienstand: ledig

## Schulbildung, Studium und Promotion

08.1977 – 06.1981	GRUNDSCHULE AHLHORN
07.1981 – 06.1987	HAUPT- UND REALSCHULE MIT ORIENTIERUNGS- STUFE GROßENKNETEN IN AHLHORN
08.1991 – 06.1994	OLDENBURG KOLLEG, staatliches Institut zur Erlangung der Hochschulreife
10.1994 – 04.2000	Studium der Chemie an der UNIVERSITÄT HANNOVER
09.1999 – 04.2000	Diplomarbeit am INSTITUT FÜR MAKROMOLEKULARE CHEMIE, UNIVERSITÄT HANNOVER unter der Leitung von Prof. Dr. H. Menzel, Thema: <i>Polymere als struk- turdirigierende Agenzien für die Hydrothermalsynthese</i>
05.2001 – 02.2002	Promotion am INSTITUT FÜR MAKROMOLEKULARE CHEMIE, UNIVERSITÄT HANNOVER unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel
seit 03.2002	Fortsetzung der Promotion am INSTITUT FÜR TECH- NISCHE CHEMIE, ABT. TC MAKROMOLEKULARER STOFFE, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel: <i>Streng biomimetische Modellsysteme für die Biominer- alisation von Siliciumdioxid</i>

## Ausbildung und Berufstätigkeit

09.1987 – 08.1989	BERND-BLINDOW-SCHULE, Oldenburg Ausbildung zur CTA
09.1989 - 08.1991	KRUPP ATLAS ELEKTRONIK GMBH, Bremen Tätigkeit als Laborantin in der Abteilung Vorfertigung (Oberflächenbehandlung und Kunststoff-Fertigung)
04.2000 – 07.2000	INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, UNIVERSI- TÄT HANNOVER Tätigkeit als Wissenschaftliche Hilfskraft

## Ausbildung und Berufstätigkeit (Fortsetzung)

08.2000 – 03.2001	<b>INSTITUT FÜR MAKROMOLEKULARE CHEMIE, UNIVERSITÄT HANNOVER, Hannover</b> Tätigkeit als Wissenschaftliche Hilfskraft
05.2001 – 08.2004	<b>INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT HANNOVER, Hannover (Mai 2001 – April 2003)</b> und <b>INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE, ABT. TC MAKROMOLEKULARER STOFFE, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG, Braunschweig (Mai 2003 – Aug. 2004)</b> Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Rahmen einer Promotion bei Prof. Dr. H. Menzel: <i>Streng biomimetische Modellsysteme für die Biomineralisation von Siliciumdioxid</i> (Projekt innerhalb des DFG-SPP 1117, „Prinzipien der Biomineralisation“)
10.2004 – 12.2004	<b>INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE, ABT. TC MAKROMOLEKULARER STOFFE, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG, Braunschweig</b> Tätigkeit als Wissenschaftliche Hilfskraft

## Publikationen

- H. Menzel, S. Horstmann, M.D. Mowery, M. Cai, C.E. Evans: *Diacetylene polymerization in self-assembled monolayers: influence of the odd/even nature of the methylene spacer*. Polymer **41**, 8113 (2000)
- S. Horstmann, M.C. Leimenstoll, H. Menzel: *Towards stable unimolecular micelles by means of „living“ free radical polymerization (LFRP) techniques*. Progr. Colloid Polym. Sci. **129** (2004)

## Tagungsbeitrag

- M. C. Leimenstoll, S. Horstmann, H. Menzel: *“Towards Stable Unimolecular Micelles as Structure Directing Agents for the Biomimetic Synthesis of Silicates”* (Poster) Workshop „Investigation of Biomineralization Employing Model System“, Braunschweig (2003)